

## **Phasenübergänge und Photoreaktionen in Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen**

**Jens Frömmel**

Geboren am: 8.7.72 in Dresden

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

Erstgutachter

**Prof. Dr. T. Wolff**

Zweitgutachter

**Prof. Dr. B. Voit**

Eingereicht am: 17.04.2019

Verteidigt am: 16.07.2019



Herrn Prof. Dr. T. Wolff möchte ich für die Betreuung der Arbeit und vielfältige nützliche Diskussionen und Hinweise danken. Frau K. Körner und Frau K. Schneider haben zahlreiche benötigte Substanzen synthetisiert, ich bin ihnen deshalb ebenso zu Dank verpflichtet, wie Frau A. Göpfert für Rat und Unterstützung bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen und Herrn Dr. M. Buße für die überlassene Azobenzol-15-krone-5. Frau A. Rudolf, Herrn Dr. D. Scheller und Frau Dr. M. Gruner danke ich für die Messung und die Unterstützung bei der Auswertung der NMR-Spektren, ebenso Herrn Dr. I. Bauer, Herrn Dr. H. Kroschwitz und Frau L. Rößler für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie zahlreicher Substanzen. Bei Herrn M. Söhnel und Herrn M. Gestrich bedanke ich mich für den Bau der Probenkammern und vielfältige feinmechanische Arbeiten, ebenso bei Herrn W. Otte und Herrn M. Henkel für die Arbeiten an der Elektrik der Versuchsausrüstung. Herrn G. Kehse und Herrn K. Gampig danke ich für die Glasbläserarbeiten. Frau M. Dziewiencki und Frau Dr. I. Kunert haben die Molmassen der Polyamine gemessen bzw. die thermische Analyse der Alkylsulfonsäure-Komplexe durchgeführt, ich bin ihnen dafür ebenso dankbar, wie Herrn T. Hofmann und Herrn Dr. D. Jehnichen für die Messung, das Aufbereiten der Rohdaten und die Hinweise zur Interpretation der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>8</b>
1.1. Ziel und Ablauf der Versuche . . . . .	10
<b>2. Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1. Doppelbrechung . . . . .	11
2.2. RÖNTGEN-Streuung . . . . .	12
2.3. Auswahl eines geeigneten Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes . . . . .	14
2.4. Auswahl photoreaktiver Farbstoffe . . . . .	15
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>19</b>
3.1. Synthese der Polyamine . . . . .	19
3.2. Herstellung und Eigenschaften wasserarmer Demethylionenalkylsulfonate . . . . .	20
3.3. Wasseraufnahme und Quellverhalten . . . . .	21
3.4. Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie . . . . .	22
3.5. Klärtemperatur und Luftfeuchtigkeit . . . . .	25
3.6. Röntgenstreuung . . . . .	29
3.7. Synthese der Farbstoffe . . . . .	30
3.7.1. Bisthienylcyclopentene mit geschützten Carboxylatgruppen . . . . .	31
3.7.2. Bis(ethinylthienyl)cyclopentene als Synthesebaustein . . . . .	33
3.7.3. Verknüpfung von 10-(5-Iod-2-thienyl)decansulfonat mit dem Chromophor . . . . .	34
3.7.4. Klick-Reaktion zwischen Chromophor und 4-Azidobutansulfonat . . . . .	35
3.7.5. Ein kurzer Weg zum Bisthienylcyclopentenalkylsulfonat . . . . .	36
3.8. Photoreaktionen von Bisthienylcyclopenten mit . . . . .	37
3.8.1. 2-(10-Sulfonatodecyl)-3-thienyl-Gruppen in Methanol . . . . .	38
3.8.2. 2-[1-(4-Sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl-Resten in Methanol . . . . .	40
3.8.3. 5-[1-(4-Sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl-Resten in Methanol . . . . .	42
3.8.4. 5-[1-(4-Sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl-Resten in CTAB . . . . .	44
3.8.5. 5-[1-(4-Sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl-Resten in Wasser . . . . .	47
3.8.6. 5-[1-(4-Sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl-Resten im Komplex . . . . .	50
3.9. Herstellung farbstoffhaltiger Demethylionenalkylsulfonat-Komplexe . . . . .	52
3.10. Phasenübergang und Klärtemperatur photochromer Demethylionenalkylsulfonate . . . . .	53
3.10.1. Direkte Beobachtung . . . . .	53

3.10.2. Klärpunktmessungen in Flachkapillaren . . . . .	55
3.10.3. Ein Photoisomer stört den Nachweis der Doppelbrechung . . . . .	57
3.10.4. Doppelbrechung der Komplexe im 2-Phasengebiet . . . . .	58
3.10.5. Photoisomere des Bis-[2-(10-sulfonatodecyl)thienyl]cyclopentens . . . . .	59
3.10.6. Photoisomere des Bis-{2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazolyl]thienyl}cyclopentens . . . . .	61
3.10.7. Photoisomere des Bis-{5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazolyl]thienyl}cyclopentens . . . . .	65
3.11. Azobenzo-15-krone-5 in nematischer CTAB-Lösung . . . . .	67
3.11.1. Isomerisierung von Azobenzo-15-krone-5 . . . . .	68
3.11.2. Klärtemperatur der nematischen CTAB-Lösung . . . . .	70
3.11.3. Licht senkt den Klärpunkt . . . . .	71
<b>4. Diskussion</b>	<b>74</b>
4.1. Flüssigkristalline Phasen der Demethylenalkylsulfonate . . . . .	74
4.2. Flüssigkristallelementarzellen wasserhaltiger Demethylenalkylsulfonate . . . . .	81
4.3. Auswahl und Synthese der Bisthienylcyclopentene . . . . .	85
4.4. Photoreaktionen der Bisthienylcyclopentene . . . . .	87
4.4.1. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens in CTAB . . . . .	89
4.4.2. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens in Wasser . . . . .	94
4.4.3. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens im Komplex . . . . .	98
4.5. Einfluss der Photoreaktion von Bisthienylcyclopenten auf den Komplex . . . . .	99
4.6. Bis-(5-triazolylthienyl)cyclopenten und der Phasenübergang im Komplex . . . . .	101
4.7. Azobenzo-15-krone-5-Isomere in 24 % wässriger CTAB-Lösung . . . . .	104
4.8. Die Grenzen des isothermen Schaltens . . . . .	108
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>110</b>
<b>6. Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>7. Experimenteller Teil</b>	<b>115</b>
7.1. Messverfahren . . . . .	115
7.1.1. Klärpunktmessung bei definierter rel. Luftfeuchtigkeit . . . . .	116
7.2. UV-spektroskopische Hinweise auf Nebenreaktionen . . . . .	119
7.3. Eingesetzte Substanzen . . . . .	121
7.3.1. Sebazinsäurediimidazolid . . . . .	121
7.3.2. Polyamide . . . . .	122
7.3.3. Polyamine . . . . .	122
7.3.4. Demethylenalkylsulfonate . . . . .	123
7.3.5. 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen . . . . .	123
7.3.6. 3-Brom-2-methylthiophen . . . . .	124
7.3.7. 3-Brom-5-iod-2-methylthiophen . . . . .	124
7.3.8. N-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-10-undecinamid . . . . .	125
7.3.9. 11-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-t-butyl)undec-10-inamid . . . . .	125
7.3.10. oxazolingeschützte 10-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)undec-10-insäure . . . . .	126
7.3.11. 1,2-Bis-[5-methyl-2-(10-oxazolin-2-yldec-1-yl)-3-thienyl]cyclopenten . . . . .	127
7.3.12. 11-(4-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-t-butyl)undec-10-inamid . . . . .	128

7.3.13. oxazolingeschützte 10-(4-Brom-5-methyl-2-thienyl)undec-10-insäure . . . .	128
7.3.14. 1,2-Bis-[2-methyl-5-(10-oxazolin-2-yldec-1-ynyl)-3-thienyl]cyclopenten . . .	129
7.3.15. 3-Brom-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophen . . . . .	130
7.3.16. 1,2-Bis-(2-methyl-5-trimethylsilylethynyl-3-thienyl)cyclopenten . . . . .	131
7.3.17. 1,2-Bis-(5-ethynyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopenten . . . . .	131
7.3.18. 3-Brom-5-methyl-2-trimethylsilylethynylthiophen . . . . .	132
7.3.19. 1,2-Bis-[5-methyl-2-(trimethylsilylethynyl)-3-thienyl]cyclopenten . . . . .	132
7.3.20. 1,2-Bis-(2-ethynyl-5-methyl-3-thienyl)cyclopenten . . . . .	132
7.3.21. 3-Brom-2-trimethylsilylethynylbenzo[b]thiophen . . . . .	133
7.3.22. 1,2-Bis-(2-trimethylsilylethynyl-3-benzo[b]thienyl)cyclopenten . . . . .	133
7.3.23. 2-Brom-5-phenylthiophen . . . . .	134
7.3.24. 3-Brom-2-iod-5-phenylthiophen . . . . .	135
7.3.25. 3-Brom-5-phenyl-2-trimethylsilylethynylthiophen . . . . .	135
7.3.26. 1,2-Bis-(5-phenyl-2-trimethylsilylethynyl-3-thienyl)cyclopenten . . . . .	136
7.3.27. 1,2-Bis-(2-ethynyl-5-phenyl-3-thienyl)cyclopenten . . . . .	137
7.3.28. 2-(10-Bromdecyl)thiophen . . . . .	137
7.3.29. 2-(10-Bromdecyl)-5-iodthiophen . . . . .	138
7.3.30. Natrium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat . . . . .	138
7.3.31. Chinuclidinium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat . . . . .	139
7.3.32. 1,2-Bis-(5-{[5-(10-sulfonatodecyl)-2-thienyl]ethynyl}-3-thienyl)cyclopenten	139
7.3.33. 1,2-Bis-(2-{[5-(10-sulfonatodecyl)-2-thienyl]ethynyl}-3-thienyl)cyclopenten	140
7.3.34. 1,2-Bis-{5-methyl-2-[(5-methyl-2-thienyl)ethynyl]-3-thienyl}cyclopenten . .	140
7.3.35. Natrium-4-azidobutan-1-sulfonat-Lösung . . . . .	141
7.3.36. 1,2-Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten	141
7.3.37. 1,2-Bis-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten	142
7.3.38. 1,2-Bis-{5-phenyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten	142
7.3.39. 3-Brom-2-(10-bromdecyl)-5-methylthiophen . . . . .	143
7.3.40. 1,2-Bis-[2-(10-bromdecyl)-5-methyl-3-thienyl]cyclopenten . . . . .	143
7.3.41. 1-[2-(10-Acetylthiodecyl)-3-thienyl]-2-(2-myristyl-3-thienyl)cyclopenten . .	145
7.3.42. Dimethyldioxiran-Lösung . . . . .	145
7.3.43. 1-[2-(10-Sulfonatodecyl)-3-thienyl]-2-(2-myristyl-3-thienyl)cyclopenten . .	145
7.3.44. 1,2-Bis-[2-(10-acetylthiodecyl)-5-methyl-3-thienyl]cyclopenten . . . . .	146
7.3.45. 1,2-Bis-[2-(10-sulfonatodecyl)-5-methyl-3-thienyl]cyclopenten . . . . .	146

<b>A. Anhang</b>	<b>155</b>
A.1. hergestellte Verbindungen . . . . .	155
A.2. Abkürzungen . . . . .	158
A.3. Eigene Veröffentlichungen . . . . .	159

# 1. Einleitung

Einfache reine Substanzen, wie z.B. Wasser, können als Gas, Flüssigkeit oder Feststoff vorliegen. Phasenübergänge zwischen den drei Aggregatzuständen sind allgemein geläufig und die Umwandlungstemperaturen bei Normaldruck charakteristisch für eine Substanz. Technisch angewandt wird die Druckabhängigkeit des Siedepunkts beim Kühlschrank. Bei Stoffgemischen beeinflusst neben Druck und Temperatur auch die Zusammensetzung die Stabilität der Phasen.

Tensidmoleküle verbinden eine polare Kopfgruppe mit einem Alkylrest aus etwa acht bis 18 Kohlenstoffatomen.<sup>[1,2]</sup> In wässrigen Tensidlösungen neigen die hydrophoben Alkylketten dazu, den Kontakt zum Wasser auf eine möglichst kleine Fläche zu beschränken. Das Tensid reichert sich zunächst an der Oberfläche der Lösung an. Ist die Oberfläche belegt und die erste kritische Mizellbildungskonzentration überschritten, lagern sich die Alkylketten anfangs zu kugelförmigen Aggregaten, den Mizellen, zusammen, die von hydratisierten Kopfgruppen, deren Gegenionen und Wasser umgeben sind. Steigt der Tensidgehalt weiter, entsteht eine für das Tensid charakteristische Abfolge von übermolekularen Strukturen, worin das hydrophobe Teilvolumen in einzelnen Raumrichtungen verschmilzt. Dabei entstehen Phasen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften und verändertem Fließverhalten.

Diese Tensid-Wasser-Mischungen lösen ein Reihe organischer Verbindungen, sogenannte Solubilisate, in höherer Konzentration als reines Wasser. Einige dieser Substanzen verschieben den Phasenübergang zwischen Kugel und Fadenmizellen, wie beispielsweise Natriumsalizylat in Cetyltrimethylammoniumbromid-Lösungen, zu deutlich geringeren Tensidkonzentrationen.<sup>[4]</sup> Erklärt werden solche Effekte oft durch die Wechselwirkung der zugesetzten Substanz mit der elektrochemischen Doppelschicht an der inneren Alkyl-Wasser-Grenzfläche.

In lyotrop flüssigkristallinen Strukturen, die infolge der Wechselwirkung zwischen den Mizellen entstehen, können ausgewählte Substanzen, welche die Stabilität der Phasen beeinflussen, durch eine Photoreaktion erzeugt oder in ein weniger wirksames Produkt umgewandelt werden. Licht verändert dann den Aufbau des Flüssigkristalls bei konstanten äußeren Bedingungen ( $p$ ,  $T$ ) oder löst gar einen Phasenübergang aus.<sup>[5]</sup> Solche Phänomene sind nicht auf lyotrop flüssigkristalline Systeme beschränkt, sondern treten auch in thermotropen Flüssigkristallen auf.<sup>[6-8]</sup>

In der Regel werden an flüssigkristallinen Systemen Veränderungen der Klärtemperatur untersucht. Gelingt es durch einen kurzen Lichtblitz ins Existenzgebiet einer anderen Phase zu springen, lässt sich der Strukturumbau beobachten.<sup>[9]</sup> Schaltet die Photoisomerisierung zwischen einer optisch isotropen und einer anisotropen Phase, kann aus der veränderten Polarisierung des Lichtes, das die Lösung passiert, auf das angereicherte Isomer geschlossen werden.



Zwei stabile Isomere, zwischen den beliebig umgeschaltet werden kann, speichern ein Bit. Im Extremfall gilt das auch für ein einzelnes Molekül. Nach elektronischer Anregung durch ein absorbiertes Lichtquant, kann das Molekül entweder in den Grundzustand zurückkehren oder sich photochemisch ins andere Isomer umlagern. Das Einzelmolekül reagiert also nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Nach einmaliger Anregung ist dessen Zustand deshalb unsicher. Ein derartiger Speicher sollte daher nicht mit Licht gelesen werden, das die schaltbaren Isomere elektronisch angregt. Sofern die Farbstoffisomere ihre Umgebung durch spezifische Wechselwirkung verändern, könnten aber optische Eigenschaften der Umgebung mit Licht gemessen werden, das der Farbstoff nicht absorbiert.

Beispielsweise geht ein thermotrop flüssigkristallines, nematisches Polyacrylat<sup>[10]</sup> bei konstanter Temperatur etwas unterhalb des ursprünglichen Klärpunktes  $0.99 T_{\text{NI}} \leq T < T_{\text{NI}}$  in die optisch isotrope Phase über, wenn darin gelöstes trans-4-Butyl-4'-methoxyazobenzen photochemisch ins cis-Isomer umgewandelt wird. Dieses Prinzip ließ sich auf wässrige lyotrop nematische Lösungen von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) übertragen.<sup>[11–13]</sup> Ein trans-Azobenzokronenether senkt den Klärpunkt der nematischen Phase um ca. 3 K ab. Licht mit Wellenlängen um 300 nm wandelt das trans- ins cis-Isomer um. Wird die isotrope Lösung lange bei konstanter Temperatur wenig oberhalb ihres anfänglichen Klärpunktes belichtet, entsteht die nematische Phase. Mit der Zeit wandelt sich das cis-Azobenzen thermisch wieder in die trans-Form um.

Ein Speicher oder eine strukturierte Oberfläche soll das erzeugte Muster hingegen über lange Zeit bewahren. Dafür wurde in der nematischen CTAB-Lösung ein Naphthylvinylether gelöst und durch eine Maske belichtet.<sup>[13]</sup> An den belichteten Stellen entsteht ein stabiles Dihydrofuran, das den Klärpunkt etwas anhebt. Die Tensidlösung speichert das Belichtungsmuster als ortsabhängige Klärtemperatur. Beobachtete man diese Struktur einige Stunden zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern verwischt jedoch die Diffusion alle Phasengrenzen.

Der Aufbau von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen ähnelt der Struktur flüssigkristalliner Tensidphasen.<sup>[2]</sup> Werden wässrige Lösungen beider Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, fällt der Komplex aus. Der Niederschlag löst sich jedoch in Alkoholen oder Chloroform und kann so leicht gereinigt und zu einheitlichen Filmen gegossen werden. Infolge der Ionenpaarbildung mit dem Polyelektrolyt ist die Struktur der Komplexe stabiler als ein reiner Tensidflüssigkristall. Auch ist zu erwarten, dass ein Komplex die Diffusion von eingebauten Farbstoffmolekülen deutlich stärker behindert als eine Tensidlösung. Es liegt deshalb nahe zu untersuchen, ob die Photoreaktion eines Farbstoffmoleküls auch in Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen Phasenübergangstemperaturen beeinflussen kann.

Die nematische mit Azobenzokrone versetzte CTAB-Lösung bietet sich als Vergleichs- und Referenzsystem an. Einerseits verschiebt die Photoisomerisierung den Phasenübergang um einige Kelvin, daneben können die Versuche dank der thermischen Rückbildung des trans-Isomers problemlos wiederholt werden. Bisher wurde die veränderte Phasenübergangstemperatur jedoch nur nach sehr langen Belichtungszeiten beobachtet, wobei die Ursache, warum das vom Licht angereicherte cis-Isomer nicht sofort eine Phasenumwandlung auslöst, offen blieb. Wird die Phasenübergangstemperatur hingegen mehrfach gemessen, während sich photochemisch angereicherte cis-Azobenzokrone-5 ins trans-Isomer umlagert, sollte die allmähliche Veränderung des Klärpunktes zeigen, wie beide Isomere die Stabilität der nematischen CTAB-Lösung tendenziell beeinflussen.

### 1.1. Ziel und Ablauf der Versuche

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich Phasenübergangstemperaturen von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen verändern, wenn eine darin eingebettete Substanz in ein Photoisomer umgewandelt wird. Für die Versuche musste ein Polyelektrolyt-Tensid-Komplex gefunden werden, der eine optische anisotrope Phase bildet, die unterhalb von 100 °C in einen optisch isotropen Zustand übergeht. Der Komplex soll darüber hinaus möglichst wenig UV-Licht absorbieren und während der Messungen auch in Gegenwart von Wasser für längere Zeit stabil bleiben. Die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Zusammensetzung des Komplexes, insbesondere vom Wassergehalt, wird im ersten Teil untersucht.

Im Anschluss wird die Synthese ionischer Bisthienylcyclopentenderivate beschrieben, die im Polyelektrolyt-Tensid-Komplex einige Prozent der Tensidionen ersetzen können. Das Substitutionsmuster der hergestellten Verbindungen ist teilweise so gewählt, dass sich die räumlichen Strukturen beider Photoisomere möglichst stark unterscheiden, denn in thermotropen Flüssigkristallen oder lyotrop flüssigkristallinen Tensidlösungen lösen häufig speziell geformte Molekül Strukturveränderungen aus. Daneben müssen die offene und zyklische Form des Farbstoffs den Messbedingungen standhalten und die Photoreaktionen einheitlich ablaufen, damit mehrfach zwischen beiden Isomeren hin- und hergeschaltet werden kann.

Der eindeutige Verlauf der Photoisomerisierung wird zuerst in verdünnten Lösungen überprüft. Für ein hinreichend stabiles Bisthienylcyclopenten wird der Ringschluss bei höherer Farbstoffkonzentration im Komplex, in wässriger CTAB-Lösung und Wasser mit dem Ziel verglichen, Eigenheiten der Wechselwirkung zwischen dem Bisthienylcyclopenten und dem Komplex zu verstehen. Schließlich wird untersucht, ob der Ringschluss oder die Ringöffnung der Bisthienylcyclopentene die Doppelbrechung oder den Phasenübergang des Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes tatsächlich beeinflussen. Der Vergleich mit der Photoisomerisierung von Azobenzo-15-krone-5 in nematischer CTAB-Lösung zeigt, warum sich der dort beobachtete große Sprung der Klärtemperatur nur schwer auf andere Systeme zu übertragen lässt.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Doppelbrechung

Die klassische Elektrodynamik beschreibt die Lichtausbreitung und optische Erscheinungen als elektromagnetisches Phänomen. Für die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  und magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  in einem Isolator, der weder Licht absorbiert noch makroskopische Ladungen trägt, werden aus den MAXWELLSchen Gleichung Wellengleichungen abgeleitet:<sup>[14]</sup>

$$\Delta \vec{E} = \epsilon \mu \ddot{\vec{E}} \qquad \Delta \vec{B} = \epsilon \mu \ddot{\vec{B}}. \quad (2.1)$$

Die allgemeine Lösung, eine zweimal differenzierbare Funktion  $\phi(\vec{e}_r^T \vec{x} - ct)$  mit der Ausbreitungsrichtung  $|\vec{e}_r| = 1$ , lässt sich aus harmonischen Wellen zusammensetzen. Für Licht der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_r$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  ist  $\vec{E} = \hat{E} e^{i(\vec{k}^T \vec{x} - \omega t)}$  senkrecht zu  $\vec{e}_r$  ( $\vec{e}_r^T \vec{E} = 0$ ) orientiert. Die magnetische Flussdichte  $\vec{B} \sim \vec{e}_r \times \vec{E}$  schwingt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und der elektrischen Feldstärke. Fern von Leitern sind die elektrische und magnetische Welle in Phase. Dreht man beide Felder  $90^\circ$  um  $\vec{e}_r$ , ergibt sich die linear unabhängige Lösung für die zweite Polarisationsenebene des elektrischen Feldes.

Die WEBERSche Gleichung verknüpft die Phasengeschwindigkeit  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$  mit den Materialeigenschaften bei der Lichtfrequenz. Für diamagnetische Stoffe weicht  $\mu$  nur wenig von der Induktionskonstante  $\mu_0$  ab. Die Brechzahl  $n = c_0/c$  als Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der Wellenfront in einem Medium wird dann im wesentlichen von der Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit der Umgebung bestimmt:  $n \approx \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$ . In Kristallen, die kein kubisches Gitter aufweisen, ist  $\epsilon$  keine einfache Zahl, sondern hängt von der Richtung des elektrischen Feldes ab.

Bei optisch einachsigen Medien stimmt  $\epsilon$  für sämtliche Feldrichtungen senkrecht zur optischen Achse überein, ein abweichender Wert gilt nur für den zu dieser Achse parallelen Feldanteil.<sup>[15]</sup> Ein Lichtstrahl längs der optischen Achse verhält sich wie in einem isotropen Medium. Für andere Richtungen bildet jene Ebene, die den Lichtstrahl und die optische Achse enthält, den Hauptschnitt. Tritt der ordentliche Strahl, dessen elektrisches Feld senkrecht zum Hauptschnitt orientiert ist, in ein optisch anisotropes Medium ein, gilt das SNELLIUSSche Brechungsgesetz.

Die Polarisationsenebene des außerordentlichen Strahl stimmt mit dem Hauptschnitt überein, und die Phasengeschwindigkeiten unterscheiden sich längs der optischen Achse und in senkrechter Richtung zu dieser. Nach dem HUYGENSchen Prinzip wandern im Medium von den Eintrittspunkten des Lichts, elliptische Strahlenflächen in den Hauptschnitt hinein. Gemeinsame Tangenten an

den Strahlenflächen einheitlicher Phase bilden die Wellenfront des außerordentlich gebrochenen Strahls, der parallel zur Geraden vom Erregerzentrum einer Strahlenfläche zum Berührungspunkt mit der Wellenfront verläuft. Der außerordentliche Strahl wird in der Regel auch bei senkrechtem Lichteinfall in der Ebene des Hauptschnitts abgelenkt.

Das unterschiedliche Verhalten der Teilstrahlen wird in GLAN-THOMPSON-Prismen, geschickt verkitten Calcitkristallen, ausgenutzt, um den ordentlichen Anteil aus dem geraden Strahlengang zu lenken. Passiert das linear polarisierte Licht nur isotrope Medien, wird es von einem zweiten senkrecht eingestellten Polarisator vollständig aus dem Strahlengang entfernt. In einer optisch anisotropen Probe verteilt sich die Intensität im allgemeinen auf beide Strahlanteile. Die unterschiedliche Phasengeschwindigkeit beider Teilwellen verändert die Polarisation, so dass ein Teil des Licht auch den zweiten senkrecht eingestellten Polarisationsfilter passiert. In polykristallinen Proben werden die Strahlanteile zudem unterschiedlich abgelenkt und geschwächt.

Liegt die optische Achse in der Eintrittsebene, gilt das Brechungsgesetz für beide Teilstrahlen. Ein senkrecht einfallender Lichtstrahl verläuft gerade, und in der Probe entsteht lediglich ein Gangunterschied. Strahlanteile, die den zweiten Polfilter passieren, interferieren im Anschluss. Ändert sich die Phasendifferenz mit der Wellenlänge, entstehen Farbeeekte.

## 2.2. Röntgen-Streuung

Die Struktur eines Flüssigkristalls zeigt eine gewisse räumliche Periodizität. Das Volumen lässt sich in Parallelepipede mit den Kantenvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  und weitgehend identischem inneren Aufbau unterteilen. Wird elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände liegt, an dieser Struktur gestreut, bestimmt einerseits die Elektronendichteverteilung innerhalb der einzelnen Elementarzelle die Streuintensität. Andererseits überlagern sich, aus großer Entfernung betrachtet, nach der FRAUENHOFERSchen Näherung parallele Wellenzüge weitgehend identischer, aber phasenverschobener Streustrahlung, die von den einzelnen Zellen des Gitters ausgeht. Das Amplitudenquadrat der Summe aller interferierenden Wellen geht als Faktor in die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität  $I$  ein. Der Gangunterschied hängt dabei vom Streuwinkel und den Positionen der Elementarzellen ab.

$$I \sim \left| \frac{1}{rst} \sum_{u=0}^{r-1} \sum_{v=0}^{s-1} \sum_{w=0}^{t-1} e^{i\vec{q}^T(\vec{x}_0 - \vec{a}u - \vec{b}v - \vec{c}w)} \right|^2. \quad (2.2)$$

In Richtung der Gitterbasisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  wird über  $r$ ,  $s$  bzw.  $t$  Elementarzellen summiert. Der Streuvektor  $\vec{q}$  ist die Differenz der Wellenvektoren  $(\vec{k}' - \vec{k})$  von gestreuter und einfallender Welle. Werden konstante Terme in den Summen ausgeklammert, zerfällt (2.2) in drei Faktoren, die jeweils nur noch einen der drei Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  enthalten:

$$I \sim \left| \left( \frac{1}{r} \sum_{u=0}^{r-1} e^{i\vec{q}^T \vec{a}u} \right) \left( \frac{1}{s} \sum_{v=0}^{s-1} e^{i\vec{q}^T \vec{b}v} \right) \left( \frac{1}{t} \sum_{w=0}^{t-1} e^{i\vec{q}^T \vec{c}w} \right) \right|^2$$

$$I \sim \frac{1}{(rst)^2} \left( \frac{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{a}r)}{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{a})} \right) \left( \frac{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{b}s)}{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{b})} \right) \left( \frac{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{c}t)}{1 - \cos(\vec{q}^T \vec{c})} \right). \quad (2.3)$$

Maximal wird die Streuintensität, wenn die Nenner aller Richtungsfaktoren gegen Null gehen. Dann sind die Bedingungen

$$\begin{pmatrix} \vec{a}^T \\ \vec{b}^T \\ \vec{c}^T \end{pmatrix} \vec{q} = 2\pi \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \\ \vec{q} = 2\pi \begin{pmatrix} \vec{a}^T \\ \vec{b}^T \\ \vec{c}^T \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

für ganze Werte von  $h, k$  und  $l$  erfüllt. Die Spaltenvektoren der invertierten Matrix in (2.4) bilden die Basisvektoren, des reziproken Gitters der Streumaxima. Ganzzahlige Linearkombinationen dieser drei Vektoren bzw.  $\vec{q}$  stehen jeweils senkrecht auf einer Schar von äquidistanten Netzebenen, die Punkte des realen Gitters enthalten und als gedachte Spiegel für beobachtete Reflexe dienen.

Bei DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit polykristallinen Proben variiert die Orientierung des Gitters, so dass nur der Streuwinkel  $2\Theta$  und der Betrag des Streuvektors unmittelbar für die Auswertung zur Verfügung stehen:

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \left| \begin{pmatrix} \cos(2\Theta) - 1 \\ \sin(2\Theta) \end{pmatrix} \right| = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{2 - 2\cos(2\Theta)} \\ |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (2.5)$$

Anstelle des Streuvektorbetrages werden mit der BRAGGSchen Gleichung oft Netzebenenabstände

$$d = \frac{2\pi n}{|\vec{q}|} = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (2.6)$$

angegeben. Der Faktor  $n$  berücksichtigt, dass sämtliche ganzzahlige Vielfache von  $2\pi$  im Gangunterschied zu konstruktiver Interferenz führen.

Spannen die Vektoren

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{a}|, \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \frac{|\vec{a}|}{2} \quad \text{und} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} |\vec{c}| \quad (2.7)$$

eine primitive hexagonale Elementarzelle in einem normierten rechtwinkligen Koordinatensystem auf, ergeben sich aus (2.4) die Streuvektoren an den Maxima:

$$\vec{q}_{hex} = \frac{2\pi}{\sqrt{3} \vec{a}^2 |\vec{c}|} \begin{pmatrix} \sqrt{3} |\vec{a}| |\vec{c}| & 0 & 0 \\ |\vec{a}| |\vec{c}| & 2 |\vec{a}| |\vec{c}| & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} \vec{a}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

mit den Längen:

$$|\vec{q}_{hex}| = 2\pi \sqrt{\frac{4}{3\vec{a}^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{\vec{c}^2}} \quad (2.9)$$

Für eine kubisch primitive Elementarzelle lassen sich die Beträge von  $\vec{q}$  direkt aus (2.4) ablesen:

$$|\vec{q}_{kub}| = \frac{2\pi}{|\vec{a}|} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.10)$$

Symmetrien innerhalb einer Elementarzelle können bestimmte Reflexe auslöschen.<sup>[16]</sup> Verschiebt man ein flächenzentriertes Gitter um den Mittelwert von zwei Gittervektoren, ändert sich, von Randeffekten abgesehen, am Gitter nichts. Wird das Gitter beispielsweise um  $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$  verschoben, tritt anstelle von  $u$  und  $v$  im Exponenten von Gl. (2.2) jeweils  $u - \frac{1}{2}$  bzw.  $v - \frac{1}{2}$ . Sind  $r$ ,  $s$  und  $t$  groß genug, bleibt die Summe für das in der  $ab$ -Fläche zentrierte Gitter dabei praktisch identisch. Bildet man den Mittelwert aus Wellenzügen, die vom Ursprungs- oder dem verschobenen Gitter ausgehen, ändert das am Ergebnis ebenfalls nichts. Beim Berechnen des Durchschnitts kommt in Gl. (2.3) jedoch der Faktor

$$\left| \frac{1}{2} \left( 1 + e^{\frac{i}{2} \vec{q}^T (\vec{a}+\vec{b})} \right) \right|^2 = \frac{1}{4} \cdot \frac{1 - \cos[2\pi(h+k)]}{1 - \cos[\pi(h+k)]} \quad (2.11)$$

hinzu, dessen Zähler für sämtliche ganzzahlige Summen  $h+k$  Null wird, der Nenner hingegen nur für die geraden. Die  $ab$ -Zentrierung löscht Reflexe mit ungeraden Summen  $h+k$  aus. Für ein kubisches flächenzentriertes Gitter erscheinen demzufolge nur Reflexe, bei denen sämtliche MILLERSchen Indizes  $hkl$  entweder alle gerade oder alle ungerade sind.

### 2.3. Auswahl eines geeigneten Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes

Der Polyelektrolyt-Tensid-Komplex soll eine optisch anisotrope Phase mit einer Klärtemperatur von unter 100 °C bilden, möglichst wenig UV-Licht absorbieren und all seine Bestandteile dem Zerfall unter den Messbedingungen widerstehen. Für den Austausch eines definierten Anteils der Tensidionen gegen Farbstoffe wäre eine Synthese von Vorteil, die ohne Fällung oder andere Trennoperationen auskommt.

Viele Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe<sup>[2,17–19]</sup>, die in der Literatur als Festsubstanzen beschrieben sind, enthalten kommerziell verfügbare Polyelektrolyte: Polyacrylsäure,<sup>[20–22]</sup> Polyvinylsulfonsäure,<sup>[23,24]</sup> Polystyrensulfonsäure,<sup>[21,25]</sup> Polyethylenimin<sup>[26,27]</sup> oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC).<sup>[22,28–30]</sup> Bei diesen Homopolymeren trägt jedes zweite bis maximal fünfte Kettenatom selbst eine Ladung oder einen geladenen Substituenten und bindet im Verlauf der Komplexbildung ein Tensidgegenion. Der flüssigkristalline Aufbau dieser Komplexe ist äußerst stabil und Phasenübergänge gibt es unterhalb des thermischen Zerfalls keine.<sup>[20,25]</sup> Vorangehende Versuche an Poly-(trimethylmyristylammoniumacrylat) haben das bestätigt, aber gezeigt, dass der Polyelektrolyt-Tensid-Film Wasser enthalten muss, damit die optisch anisotrope Struktur entsteht. Der wasserfreie Komplex hingegen war optisch isotrop.<sup>[31,32]</sup>

Die Ladungsdichte entlang einer Polyelektrolytkette lässt sich durch statistische Copolymerisation mit einem zweiten ungeladenen Monomer systematisch senken.<sup>[33–35]</sup> Der Abstand zwischen den geladenen Gruppen ist dabei statistischen Schwankungen unterworfen. Entstehen geladene und ungeladene Wiederholungseinheiten beide aus Acryl- oder Styrenmonomeren, steigt zudem die Eigenabsorption von UV-Licht bezogen auf die Ladung der Copolymerkette, weil auch die ungeladenen Monomere UV-Licht absorbieren.

Günstiger erschien es, die Abstände der quartären Ammoniumgruppen gegenüber PDADMAC zu erhöhen. Im  $[x,y]$ -Ionen verbinden Methylenketten alternierender Länge  $(\text{CH}_2)_x$  und  $(\text{CH}_2)_y$  die Dimethylammoniumgruppen.<sup>[36]</sup> Das Polymer entsteht durch Quarternierung von  $\alpha,\omega$ -Bis-(N,N-dimethyl)-alkylaminen mit  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen.<sup>[37]</sup> Bei der Polykondensation freigesetztes Halogenid kompensiert die Ladung der Ammoniumgruppen. Für eine Komplexsynthese mit

einer Tensidsäure, bei der als Nebenprodukt ausschließlich Wasser entsteht, wäre der Austausch des Anions gegen Hydroxidionen wünschenswert. Die dann mögliche HOFFMANN-Eliminierung unter Spaltung der Polymerkette verbietet jedoch einen solchen Schritt.

In früheren Untersuchungen wurden Ionenalkylsulfatkomplexe in methanolischer Lösung aus dem Ionenbromid und der stöchiometrischen Menge eines Silbersalzes der Octyl-, Decyl- oder Laurylschwefelsäure unter Fällung von Silberbromid hergestellt.<sup>[38,39]</sup> Nach der Wasseraufnahme deuten gut ausgeprägte Fächertexturen der flüssigkristallinen Komplexe darauf hin, dass die geladenen Gruppen im Ionen weit genug von einander entfernt sind und die Bildung des Flüssigkristalls kaum behindern. Insbesondere bei der Herstellung farbstoffhaltiger Komplexe könnten die in der Synthese eingesetzten Silbersalze Probleme verursachen, sofern im Komplex verbliebene Silberkationen durch Licht angeregte Farbstoffmoleküle oxidieren.

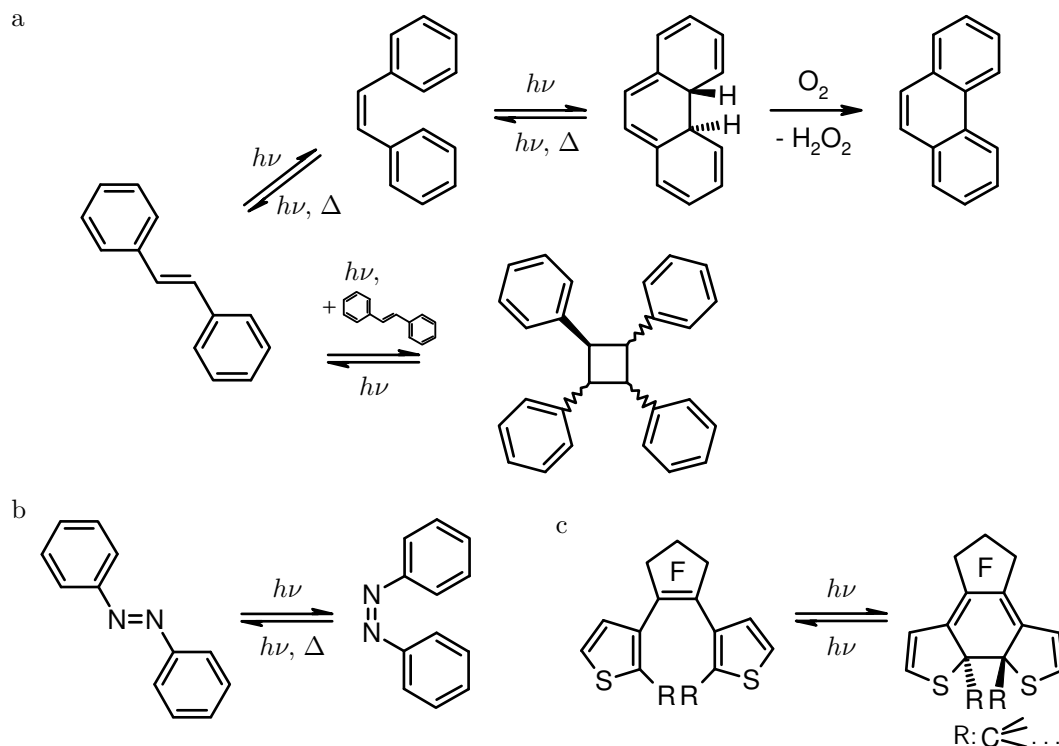
Eine Komplexsynthese, die keine Gegenionen freisetzt, schliesse derartige Schwierigkeiten prinzipiell aus. So wurden beispielsweise Komplexe aus Polycarbonsäuren<sup>[40–42]</sup> oder Polyvinylsulfonsäure<sup>[23]</sup> und langkettigen Alkylaminen hergestellt. Ein Ausgangsstoff für Komplexe kationischer Polyelektrolyte, die auf diesem Weg synthetisiert werden, wären Polyamine. Die grundlegende Struktur der  $[x,10]$ -Ionene ( $x = 3, 6$ ) wurde für den neuen Polyelektrolyten übernommen. An die Stelle des polymeren quartären Ammoniumsalzes tritt das neuartige tertiäre Polyamin, dessen protonierte Form in Anbetracht der Methylgruppe, die gegenüber dem Ionen an jedem Stickstoffatom fehlt, als Demethylionen bezeichnet wird. Daneben ersetzen Alkylsulfonate die hydrolyseempfindlichen Alkylsulfate im Komplex, der beim Protonenübergang von der Alkylsulfonsäure zum Polyamin entsteht. Anders als bei der üblichen Komplexbildung werden dabei weder ein niedermolekulares Salz noch Wasser freigesetzt. Damit entfällt der Entropieanstieg,<sup>[43]</sup> der die Komplexbildung sonst begleitet und voran treibt.

## 2.4. Auswahl photoreaktiver Farbstoffe

Untersucht werden soll, ob die Photoreaktion eines Farbstoffs die Klärtemperatur von Demethylionenalkylsulfonaten verändert, indem Ausgangsstoff und Produkt der Photoreaktion die Stabilität des optisch anisotropen Flüssigkristalls und der optisch isotropen Phase unterschiedlich beeinflussen. Dafür muss der Farbstoff in Form einzelner Moleküle möglichst gleichmäßig und stabil im Komplex eingebaut werden. Die Photoreaktion soll eindeutig verlaufen, umkehrbar sein und deren Produkt ebenso wie der Ausgangschromophor den Messbedingungen standhalten. Streng genommen, schließt diese Bedingung eine thermische Rückreaktion aus.

Farbstoffmoleküle, die im Komplex gelöst zwischen den Alkylketten des Tensids eingelagert sind, wären im hydrophoben Teilvolumen relativ frei beweglich. Ist der Chromophor hingegen kovalent mit dem Polyelektrolyten verknüpft, begrenzt die Beweglichkeit der Polymerkette die Diffusion. Eine ionische Bindung zwischen Demethylionen und anionischem Farbstoff als Kompromiss zwischen beiden Grenzfällen kommt dem Bauprinzip der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe entgegen. Im Gegensatz zur kovalenten Anbindung erfordert ein Wechsel des Farbstoffs dann keine Neusynthese des Polyelektrolyten.

Gegensätzlich geladene ionische Gruppen in Polyelektrolyt und Farbstoff bieten alleine keine Sicherheit dafür, dass ein aromatisches Molekül stabil in den Komplex eingebaut wird. Ein N-Methylpyridinium-Stilbenderivat lässt sich durch einfaches Umfällen nahezu vollständig aus Poly-(trimethylmyristylammoniumacrylat) entfernen.<sup>[31]</sup> Die anionischen Gruppen werden daher



Schema 2.1.: Photoreaktionen ( $h\nu$ ) vom (a) trans- über cis-Stilben zum Dihydrophenanthren, das in Gegenwart von  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$  oder anderen oxidierenden bzw. dehydrierenden Substanzen zum Phenanthren weiter reagiert. Insbesondere umkehrbare Photoreaktionen werden mit Licht ( $\nu = c/\lambda$ ) angeregt, das Ausgangsstoff und Produkt möglichst stark bzw. kaum absorbieren. Energiereichere Isomere reagieren teilweise thermisch ( $\Delta$ ) zurück zu den Ausgangsstoffen. Trifft ein photochemisch angeregtes auf ein Stilbenmolekül im Grundzustand, entstehen 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutane. (b) trans- zum cis-Azobenzen, (c) cis-fixierten 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis-(3-thienyl)cyclopenten mit blockierten 2-Thienylpositionen zum 3a,3b-disubstituierten 7,7,8,8,9,9-Hexafluor-3b,7,8,9-tetrahydro-3aH-thieno[2,3-e]indeno[5,4-b]thiophen, in achiraler Umgebung entstehen beide Enantiomere der Photoprodukte im Verhältnis 1:1.

nicht unmittelbar am Chromophor, sondern ähnlich wie in den umgebenden Tensiden an eine Alkylkette gebunden, die in diesem Fall aber vom Chromophor ausgehen.

Photoreaktionen können mono- oder bimolekular ablaufen. Für eine bimolekulare Reaktion muss das angeregte Molekül innerhalb seiner Lebensdauer auf einen Reaktionspartner im Grundzustand treffen.<sup>[44,45]</sup> Ortsfest im Komplex verankerte Moleküle behindern diesen Prozess weitgehend, so dass vorzugsweise eine monomolekulare Photoisomerisierung in Frage kommt. Messergebnisse an nematischen CTAB-Lösungen<sup>[11–13]</sup> legen nahe, dass eine Isomerisierung die Gestalt des gelösten Moleküls möglichst stark verändern soll. Kugelförmige Solubilisate hatten die Klärtemperatur der Tensidlösungen tendenziell erhöht, gestreckte Moleküle eher abgesenkt.



trans-Stilben (Schema 2.1 a) oder trans-Azobenzen (Schema 2.1 b) sind beide stäbchenförmige Moleküle und können photochemisch in die kompakteren cis-Isomere überführt werden.<sup>[45–47]</sup> Energiereiches cis-Azobenzen wandelt sich jedoch thermisch wieder ins stabilere trans-Isomer um, so dass eine stationäre cis-Konzentration nur durch fortwährendes Belichten aufrechtzuerhalten ist. Das gilt auch für Stilbene, bei denen die cis-trans-Isomerisierung thermisch abläuft. Im Gegensatz zu Azobenzenen können Stilbene dem Schaltzyklus auch durch die photochemisch erlaubte  $2\pi + 2\pi$ -Addition zum Cyclobutan entzogen werden.<sup>[48]</sup> Hinzukommt, dass cis- und trans-Form eines Stilbens oft bei ähnlichen Wellenlängen absorbieren und so häufig beide Isomere gleichzeitig photochemisch angeregt werden.<sup>[49]</sup> Angeregtes cis-Stilben kann darüber hinaus zum Dihydrophenanthren zyklisieren, das anwesender Sauerstoff sofort zum Phenanthren oxidiert.<sup>[50]</sup> So gehen weitere Anteile der photochemisch aktiven Substanz für das Schalten verloren.

Bedeutsam ist der photochemische konrotatorische Ringschluss für Verbindungen, bei denen die cis-Doppelbindung zu einem kleinen Ring gehört und kein trans-Isomer gebildet werden kann. In 1,2-Bithienylcyclopenten (Schema 2.1 c) entsteht im Verlauf der perizyklischen Reaktion eine Einfachbindung zwischen den reaktiven Kohlenstoffatomen beider Thiophenringe.<sup>[51]</sup> Substituenten beiderseits der neuen Bindung wandern beim konrotatorischen Ringschluss auf entgegengesetzte Seiten des gebildeten Cyclohexadienrings und verhindern dessen Oxidation. Sichtbares Licht löst die thermisch verbotene Rückreaktion aus.

In nematischen 23 %-igen wässrigen CTAB-Lösungen, die 0.5 % eines gelösten Bithienylcyclopentens enthielten, sank die Klärtemperatur infolge der Photocyclisierung von drei verschiedenen Derivaten jeweils um ca. 0.5 K.<sup>[52]</sup> Alle drei zugesetzten Substanzen unterscheiden sich nur durch periphere Substituenten. Die Oxidation verhinderten Methylgruppen.

2-Pentynyl- und 2-phenylethynyl-substituierte Bithienylcyclopentene verändern ihre Gestalt beim Ringschluss aufgrund der steif ans Reaktionszentrum gebundenen Reste erheblich.<sup>[53]</sup> In Lösung entstehen die gefärbten Photoisomere beim Belichten mit 313 nm. Die Quantenausbeute bei der Ringöffnung mit weißem Licht ist für die 2-ethynyl-substituierten Varianten erheblich größer als beim 2-Methylderivat. Während in Kristallen der offenen Isomere beide Thienylgruppen samt ihrer Substituenten antiparallel zueinander ausgerichtet sind, stehen die Ethynylreste nach dem konrotatorischen Ringschluss nahezu senkrecht zur Ringebene. Kristalle der Bis-[2-(phenylethynyl)-3-thienyl]cyclopentene sind ungeachtet des günstigen Abstandes der reaktiven Kohlenstoffatome anders als die Lösungen nicht photochrom.

Die deutliche Veränderung der Molekülgestalt bei der Photozyklisierung solcher Bithienylcyclopentene könnte die Klärtemperatur von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen verschieben, sofern die Form zugesetzter Moleküle den Phasenübergang ähnlich wie in nematischen CTAB-Lösungen beeinflusst.<sup>[12,13]</sup> Die fehlende Photochromie der Bithienylcyclopentenkristalle deutet jedoch an, dass die Photozyklisierung unterbleibt, wenn die Umgebung keine ausreichende Bewegung der Substituenten in 2-Stellung zulässt. Ob die Struktur flüssigkristalliner Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe die Photozyklisierung erlaubt und die Farbstoffisomere den Klärpunkt unterschiedlich stark verschieben, soll in den Versuchen entschieden werden.

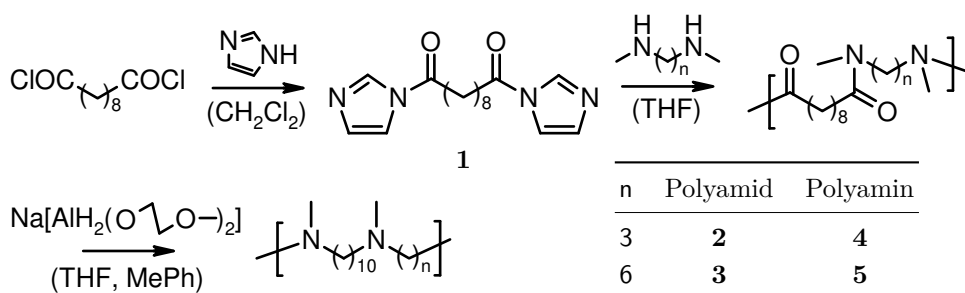
Hauptsächlich soll untersucht werden, wie Bithienylcyclopentene, die über anionische Gruppen an das Demethylionen im Komplex gebunden sind, die Klärtemperatur und den Phasenübergang wasserhaltiger flüssigkristalliner Demethylionenalkylsulfonate beeinflussen. Beide Photoisomere des ausgewählten Chromophors sind thermisch stabil, dessen Photoisomerisierung verläuft verglichen mit anderen Photoreaktionen weitgehend eindeutig, und die Synthese des Bithienyl-

cyclopentengrundkörpers ist bekannt. Die Herausforderung besteht darin, den Chromophor in möglichst wenigen Reaktionsschritten mit anionischen Seitenketten zu verknüpfen. Im Anschluss wird untersucht, wie eindeutig die Photoisomerisierung der synthetisierten Bisthienylcyclopentenderivate verläuft. Die vom Ringschluss der Bisthienylcyclopentene in Demethylionenalkylsulfonaten ausgelösten Veränderungen werden abschließend mit dem großen Einfluss der cis-trans-Isomerisierung von Azobenzo-15-krone-5 auf die Klärtemperatur nematischer wässriger CTAB-Lösung verglichen.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Synthese der Polyamine

Hergestellt werden soll ein Polymer, worin Alkylketten alternierender Länge die Stickstoffatome der Hauptkette verbinden. Als dritten Substituenten bindet jedes Stickstoffatom eine Methylgruppe. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff bleibt erhalten. Die Struktur der Polymere lehnt sich stark an jene der aliphatischen Ionene an, in denen die quartären Stickstoffatome positive Ladungen tragen. Im neuen Polyamin fehlt im Vergleich zum Ionen pro Stickstoff eine Methylgruppe, deshalb der Name Demethylionen für den protonierten Polyelektrolyt.



Schema 3.1 & Tab. 3.1: Synthese der Polyamine, denen zum Ionen eine quartäre Methylgruppe pro Stickstoff fehlt.

Die Polyamine werden in zwei Syntheseschritten aus 1,3-Bis-(N-methyl)propylamin oder 1,6-Bis-(N-methyl)hexylamin und einem reaktiven Sebacinsäurederivat hergestellt (Schema: 3.1). Wird das Diamin in der ersten Stufe unmittelbar mit Sebacinsäurechlorid umgesetzt, entsteht ein intensiv gelb gefärbtes Polymer. Das Dicarbonsäurechlorid wird deshalb zunächst ins Diimidazolid<sup>[54]</sup> überführt. Imidazole reagieren weniger heftig mit den Aminogruppen<sup>[55]</sup> und die milderen Reaktionsbedingungen unterdrücken die Bildung des stark gefärbten Nebenproduktes.

Das gereinigte Polyamid wird anschließend mit Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)alanat<sup>[56]</sup> zum Polyamin reduziert. Ein Überschuss des Reduktionsmittels soll sicherstellen, dass die Reaktion möglichst vollständig abläuft und keine Enaminstrukturen im Polymer verbleiben. Die Ketten könnten sonst durch Hydrolyse gespalten werden oder an den elektronenreichen Doppelbindun-

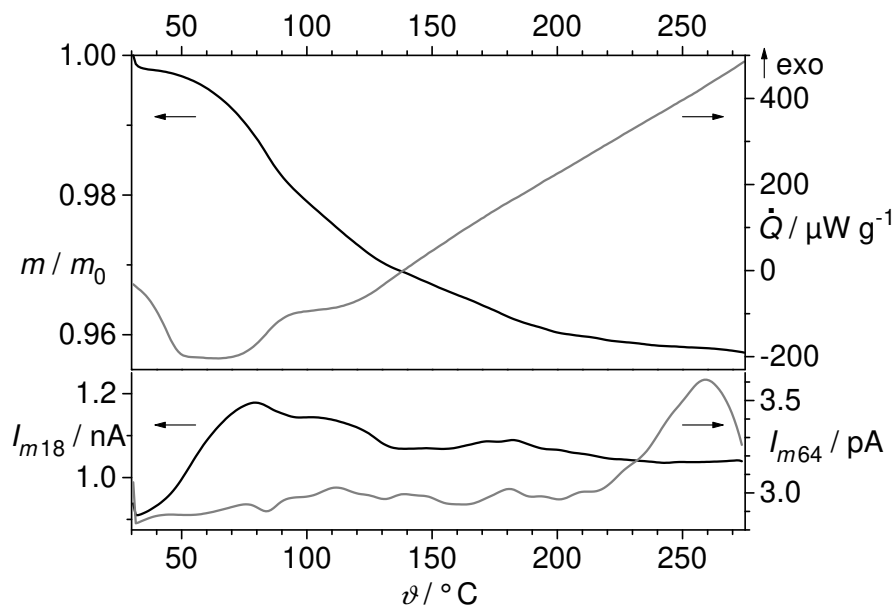


Abb. 3.1.: Masseverlust von [6,10]-Demethylnonylheptylsulfonat **57** beim Aufheizen mit 5 K/min von 30 °C auf 275 °C (oben, linke Achse, schwarze Kurve): anfänglich wird Wasser (Ionenstrom bei  $M = 18$  g/mol, unten, linke Achse, schwarze Kurve) endotherm freigesetzt (graues DTA-Signal, obere rechte Achse), oberhalb von 220 °C SO<sub>2</sub> abgespalten (64 g/mol, unten, rechte Achse, graue Kurve).

gen vernetzen. Aufbewahrt werden die Polyamine als Hydrochlorid und daraus bei Bedarf mit Ammoniak freigesetzt.

Die zahlenmittleren Molmassen beider Polyamine wurden mittels Dampfdruckosmose in Toluol bestimmt. Für das [3,10]- **4** und [6,10]-Polyamin **5** lagen die Werte bei  $M_n = (2244 \pm 195)$  g/mol bzw.  $M_n = (2191 \pm 72)$  g/mol, was ungefähr neun oder acht Wiederholungseinheiten entspricht.

### 3.2. Herstellung und Eigenschaften wasserarmer Demethylnonylalkylsulfonate

Die Polyamine werden in Methanol mit ca. 0.25 M methanolischer Alkylsulfonsäurelösung bis zur größten pH-Abnahme nahe an den Äquivalenzpunkt titriert (Abb. 3.19, S. 53). Das [6,10]-Polyamin **5** reagiert bei der Titration wie eine schwache einwertige Base. Beim [3,10]-Polyamin **4** ist eine der Ketten zwischen den benachbarten Stickstoffatomen kürzer und die Pufferwirkung hält fast bis pH 6 an.

Nach der Titration wird das Methanol abdestilliert und der Komplex über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Dabei kristallisierte das [6,10]-Demethylnonylheptylsulfonat **57**. Octyl- und länger-kettige Alkylsulfonsäurekomplexe bilden dagegen durchsichtige zähe Filme, die ohne mechanische Beanspruchung zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern dunkel, d. h. optisch isotrop, erscheinen.

Die Kurzbezeichnung eines Demethylionenalkylsulfonats übernimmt die Nummer des Polyamins, und ergänzt diese um die tiefgestellte Kettenlänge des Alkylsulfonats, im allgemeinen Fall  $m$ . Die thermische Stabilität wurde am [6,10]-Demethylionenheptylsulfonat **5**<sub>7</sub> (Abb. 3.1) näher untersucht. Der Komplex verliert im Verlauf des Erwärmens von 30 °C auf 275 °C ungefähr ein Molekül Wasser pro Ionenpaar. Der Zerfall der Alkylsulfonate mit Freisetzung von SO<sub>2</sub> beginnt erst oberhalb von 220 °C. Unterhalb dieser Temperatur sollten die Demethylionensulfonat-Komplexe zumindest kurzzeitigen thermischen Belastungen standhalten.

### 3.3. Wasseraufnahme und Quellverhalten

Die Demethylionenalkylsulfonate bilden mit überschüssigem Wasser nur trübe Lösungen. Flüssigkristalline Strukturen entstehen, wenn der Komplex bei definierter relativer Luftfeuchtigkeit Wasser aus der Gasphase aufnimmt.<sup>[57]</sup> Dieser wird dafür gemeinsam mit einer wässrigen NaCl-Lösungen bei konstanter Temperatur in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Zwischen Probe und Salzlösung besteht dabei kein direkter Kontakt. Im Gleichgewicht stimmt die relative Luftfeuchtigkeit mit der Aktivität des Wassers in der Salzlösung und im Komplex überein.

Das Ergebnis der Quellversuche mit [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> zeigt Abb. 3.2. Der getrocknete Komplex nimmt reichlich drei Wassermoleküle pro Ionenpaar auf, bis sich das Dampfdruckgleichgewicht mit nahezu gesättigter NaCl-Lösung einstellt. Bei 20 °C steigt der Wasser-

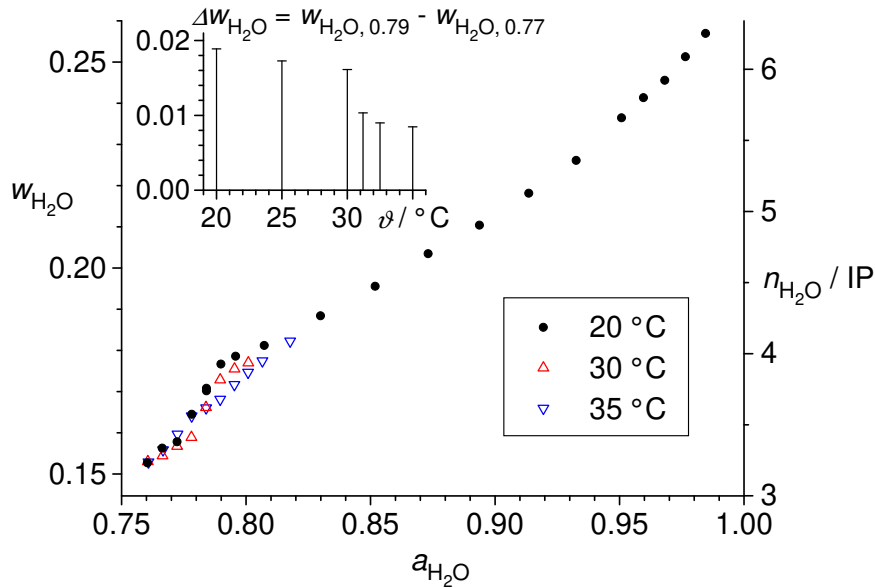


Abb. 3.2.: Quellverhalten von [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> im Dampfdruckgleichgewicht mit wässrigen Kochsalzlösungen: Der Massebruch des Wassers ( $w_{\text{H}_2\text{O}}$ , linke Achse) und die Zahl der Wassermoleküle pro Ionenpaar ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/\text{IP}$ , rechte Achse) im Komplex sind für drei Temperaturen als Funktion der Wasseraktivität ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) aufgetragen. Einschub: Temperaturabhängigkeit der Wasseraufnahme zwischen 77 % und 79 % rel. Luftfeuchtigkeit.

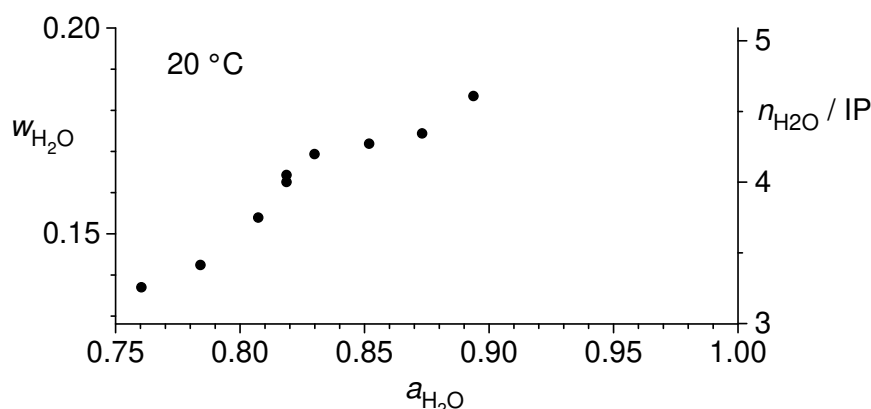


Abb. 3.3.: Quellverhalten von [3,10]-Demethylnondecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  im Dampfdruckgleichgewicht mit wässrigen Kochsalzlösungen bei 20 °C: Der Massebruch des Wassers ( $w_{\text{H}_2\text{O}}$ , linke Achse) und die Zahl der Wassermoleküle pro Ionenpaar ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/\text{IP}$ , rechte Achse) im Komplex sind über der Wasseraktivität ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) aufgetragen.

gehalt unterhalb von 77 % relativer Luftfeuchtigkeit zunächst moderat und danach bis 79 % deutlich stärker an. Oberhalb der Stufe wächst der Wasseranteil mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit wieder deutlich langsamer. Der Anstieg der Quellisotherme verläuft bei Aktivitäten  $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.91$  nochmals etwas steiler — eine weitere Stufe tritt aber nicht auf.

Merklichen Einfluss auf das Quellverhalten hat die Temperatur im Bereich der stufenförmigen Zunahme des Wassergehalts zwischen 77 % und 79 % relativer Luftfeuchtigkeit (Abb. 3.2, Einschub). Von 20 °C bis 30 °C geht die Masse des aufgenommenen Wassers nur leicht zurück, fällt anschließend aber abrupt bis 31.2 °C und bei 35 °C ist in der Absorptionskurve keine Stufe mehr sichtbar.

Eine Übersichtsmessung an [3,10]-Demethylnondecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  (Abb. 3.3) zeigt, dass die Aktivität  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  darin ebenfalls nicht linear mit dem Wassergehalt ansteigt. Bei 20 °C nimmt der Komplex zwischen 80 % und 83 % relativer Luftfeuchtigkeit mehr Wasser auf als in den angrenzenden Bereichen. Mit zunehmender Länge des Tensidrestes wandert die Stufe im Wassergehalt offenbar zu höherer Luftfeuchtigkeit.

### 3.4. Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie

Für die Polarisationsmikroskopie werden die hydratisierten Komplexe in 0.2 mm dicken Flachkapillaren eingeschmolzen. Frisch hergestellte Proben, die bei mehr als 80 % relativer Luftfeuchtigkeit Wasser aufgenommen haben, erscheinen zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern hell, sind also doppelbrechend, zeigen aber keine charakteristische Textur. Die Kapillaren werden deshalb über den Klärpunkt der anisotropen Phase erwärmt. Im Verlauf des Aufheizens ( $\dot{T} \approx 5 \text{ K/min}$ ) entstehen innerhalb der hellen, flüssigkristallinen Probe dunkle Flecken der optisch isotropen Phase. Die isotropen Bereiche wachsen mit der Temperatur und beide Phasen liegen nebenein-

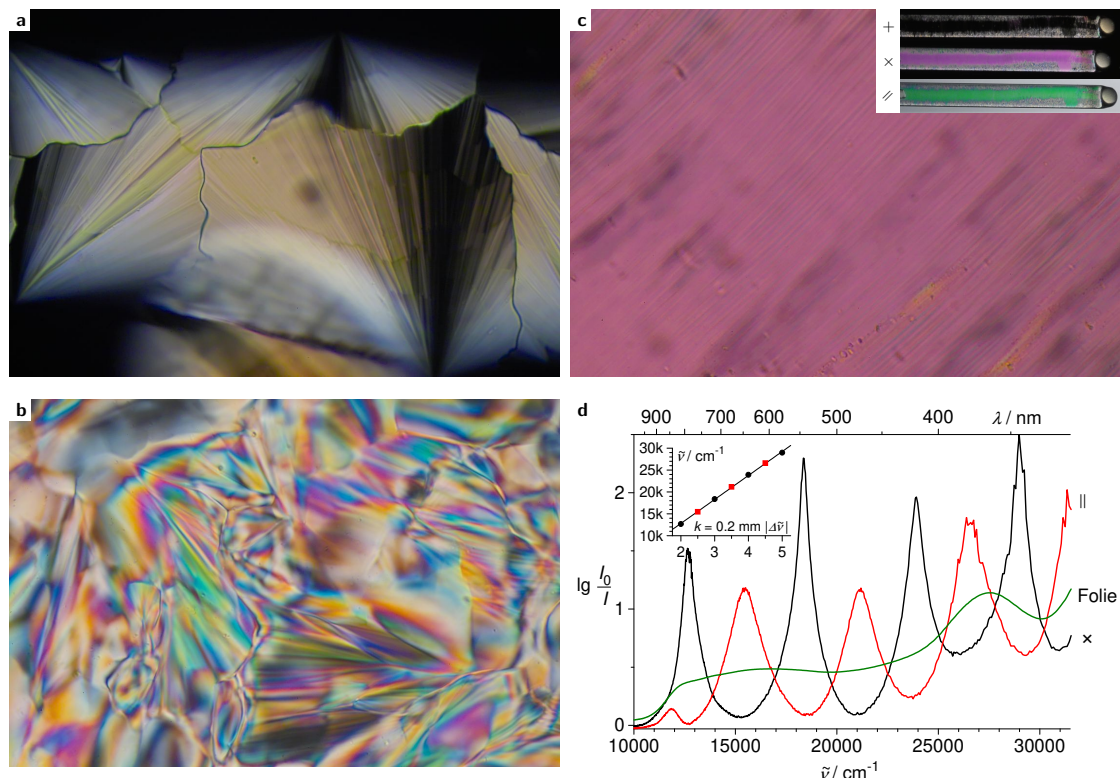


Abb. 3.4.: Polarisationsmikroskopische Bilder (reale Größe  $0.63\text{ mm} \times 0.42\text{ mm}$ ) von (a) einer dünnen Schicht [3,10]-Demethyionendecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.932$ ), (b) [3,10]-Demethyionennonylsulfonat  $\mathbf{4}_9$  (0.2 mm dick,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.873$ ) bei Raumtemperatur zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern und (c) orientiertem [3,10]-Demethyionendecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  (0.2 mm dick,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.932$ ) mit im Winkel von  $45^\circ$  zur Polarisationssebene ausgerichtetem Flüssigkristall. Einschub: [3,10]-Demethyionennonylsulfonat  $\mathbf{4}_9$  mit orientiertem Innenbereich in einer Flachkapillare (2 mm breit, 0.2 mm dick,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.942$ ) bei variiertem Polarisatorkonfiguration und (d) Transmissionsspektrum des Decylkomplex' zwischen zwei Polarisationsfolien (grün: Spektrum einer Folie) mit gekreuzter (schwarz) und paralleler Ausrichtung (rot). Einschub: Wellenzahlen der Transmissionminima über  $k = 0.2\text{ mm } \Delta\tilde{\nu}$ , mit ganz- und halbzahligen Werten für gekreuzte (●) bzw. parallele (■) Polfilter.

ander vor, bis der Flüssigkristall am Klärpunkt völlig verschwindet und keine Doppelbrechung mehr nachweisbar ist.

Der gänzlich isotrope Komplex wird mit  $\dot{T} \approx -5\text{ K/min}$  abgekühlt. Anfangs bleiben die Proben dabei isotrop. Erst deutlich unterhalb des Klärpunktes beginnen die charakteristischen Fächerstrukturen an einzelnen Stellen zu wachsen. Der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Lichtstrahl in der 0.2 mm dicken Komplexschicht erzeugt das komplette Spektrum an Interferenzfarben. Eine  $\lambda$ -Platte im Strahlengang des Mikroskops war deshalb entbehrlich. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur überlagern sich die Texturen in der 0.2 mm dicken

Demethylationensulfonat-Schicht in der Regel bis zur Unkenntlichkeit (Abb. 3.4 b), bleiben aber an einzelnen Spritzern mit kleinerer Schichtdicke unter dem Mikroskop gut erkennbar (Abb. 3.4 a). Betrachtet man eine kontrolliert abgekühlte Probe mit bloßem Auge zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern, mischen sich die in mikroskopischen Intervallen variierenden Interferenzfarben, und die optische anisotrope Phase erscheint einheitlich weiß.

In einzelnen Proben, die mit einem Luftstrom über die Klärtemperatur erwärmt wurden, aber im Anschluss sofort wieder der Raumtemperatur ausgesetzt waren, erscheint der Komplex zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern nur an den Schmalseiten der Flachkapillaren weiß. Dazwischen erstreckt sich ein Bereich über mehrere Millimeter, der bei senkrechtem Lichteinfall rot-violett gefärbt ist (Einschub Abb. 3.4 c). Die Intensität des hindurchgehenden Lichts variiert mit der Ausrichtung der Kapillarenlängsachse. Einheitlich dunkel wird der Innenraum, wenn die langen Außenkanten der Kapillare nahezu parallel zur Polarisationssebene liegen. Dreht man die Kapillare dann um die Strahlrichtung, wird die Intensität bei einem Drehwinkel von  $45^\circ$  maximal und fällt anschließend bis der dunkle Ausgangszustand bei  $90^\circ$  wieder erreicht ist.

Neigt man die Frontflächen ca.  $30^\circ$  um die Längsachse der Kapillare, wechselt der Farbton im Innenbereich von rot-violett nach grün. Werden die Polarisationssebenen beider Filter angeglichen, ist auch bei senkrechtem Lichteinfall eine grüne Färbung zu beobachten.

Im violett gefärbten Bereich der Proben erkennt man unter dem Polarisationsmikroskop dunklere Streifen, die alle nahezu senkrecht zur Längsachse der Kapillare verlaufen. Abb. 3.4 c zeigt die intensivste Färbung, wenn die Streifen mit beiden Polarisationssebenen jeweils einen Winkel von  $45^\circ$  einschließen. Dreht man die Kapillare aus dieser Position heraus, wird die Farbe schwächer, wie zuvor mit bloßem Auge beobachtet. Liegen die Streifen schließlich parallel zu einer Polarisationssebene, erscheint die Probe aber aufgrund kleiner Richtungsabweichungen nicht überall gleichmäßig dunkel. Im Wesentlichen gleicht der Wechsel zwischen hell und dunkel beim Drehen der Kapillare jenem in einer Fächertextur, deren charakteristische Streifen radial nach außen gerichtet sind.

Im Bereich der einheitlichen Interferenzfarbe wurden Transmissionsspektren des [3,10]-Demethylationendecylsulfonats  $\mathbf{4}_{10}$  mit linear polarisiertem Licht gemessen (Abb. 3.4 d). Eine Maske verdeckte dabei den Flüssigkristall am Rand der Flachkapillare mit abweichender Ausrichtung. Die Polarisationssebene des senkrecht einfallenden Lichts war  $45^\circ$  gegenüber der Kapillarenlängsachse geneigt, so dass auf den ordentlichen und außerordentlichen Strahl in der Probe vergleichbare Anteile entfielen. Der Messbereich ist durch die Absorption der Polarisationsfolien und Borosilikatglaskapillaren auf 800 nm bis 330 nm beschränkt.

Die Transmission der Probe zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern ist deutlich moduliert. Werden die Polarisationsfilter parallel ausgerichtet, tauschen Maxima und Minima ihre Positionen. In beiden Fällen liegen die Transmissionminima im gleichmäßigen Abstand der Wellenzahlen. Den Minima bei gekreuzten Polarisationsfiltern werden aufeinanderfolgende ganze Zahlen  $k$  zugeordnet, jenen bei paralleler Polarisationsrichtung die halbzahligen Zwischenwerten. Trägt man die Wellenzahlen bei minimaler Transmission gegen  $k$  auf, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit:

$$\tilde{\nu} = 5480 \text{ cm}^{-1} k + 1800 \text{ cm}^{-1} . \quad (3.1)$$

Der Bezugspunkt für die Indizes  $k$  ist dabei so gewählt, dass der Achsenabschnitt in (3.1) möglichst klein wird.



### 3.5. Klärtemperatur und Luftfeuchtigkeit

Die Klärtemperaturen der reinen Demethylenalkylsulfonat-Komplexe werden bei vorgegebener relativer Luftfeuchtigkeit bestimmt, indem eine wässrige Kochsalzlösung gemeinsam mit dem Komplex in einer Messzelle erwärmt wird. Komplex und Salzlösung tauschen dabei Wasser nur über die Gasphase aus. Linear polarisiertes Licht von 670 nm tritt senkrecht in den Probenraum ein (vgl. Abb. 7.1 a S. 117). Eine optisch anisotrope Probe verändert in der Regel die Polarisation, so dass ein Teil des Lichts den zweiten senkrecht eingestellten Polarisator passiert und mit einer Photodiode nachgewiesen werden kann. Ist die Probe hingegen isotrop, lässt der zweite Polfilter kein Licht hindurch. Das verstärkte Ausgangssignal der Photodiode geht dabei nicht genau auf Null zurück, bleibt beim weiteren Heizen aber konstant.

Den typische Verlauf des Messsignals für 1.25 mm dicke Proben zeigt Abb. 3.5 a am Beispiel von [3,10]-Demethylenodecylsulfonat **4**<sub>10</sub>. Die Messkammer wird mit 5 K/h aufgeheizt, bis die Ausgangsspannung am Photodiodenmodul in einem 0.5 K-Intervall nahe bei Null verharret. Beim anschließenden Abkühlen mit maximal 5 K/h bleibt der Komplex, auch nachdem der zuvor gemessene Klärpunkt unterschritten ist, zunächst isotrop. Erst ca. 2 K unterhalb der Klärtemperatur lässt sich die optisch anisotrope Phase wieder nachweisen. Sinkt die Temperatur weiter, steigt das Signal der Photodiode zunächst zügig an, durchläuft ein Maximum und geht im Anschluss deutlich zurück. Mit Beginn des folgenden Temperaturzyklus steigt das Messsignal anfangs und fällt schließlich bis die Probe wieder vollständig isotrop ist.

Die Intensität des Lichts, das bei doppelbrechender Probe zur Photodiode gelangt, ist für die Auswertung der Versuche jedoch zweitrangig. Aus den Messdaten werden nur die Temperaturen bestimmt, bei denen die Doppelbrechung gerade verschwindet  $\vartheta_{\text{HI}}$  oder wieder nachgewiesen werden kann  $\vartheta_{\text{IH}}$ . Das H im Index bezeichnet eine hexagonale Phase, die an der charakteristischen Fächertextur (Abb. 3.4 a S. 23) zu erkennen ist, I die optisch isotrope Phase bei höheren Temperaturen. In Abb. 3.5 d sind beide Temperaturen für eine Messung an [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4**<sub>9</sub> in Gegenwart von 2.0 mol/kg Kochsalzlösung ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.929$ ) aufgetragen. Dem dargestellten Versuch ging eine Messung bei geringerer relativer Luftfeuchtigkeit ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.828$ ) voraus. Der Komplex nimmt demzufolge anfangs Wasser auf. Die Klärtemperatur steigt zunächst und geht im Anschluss um ca. 1 K zurück. Nach 35 Stunden bleiben die Werte nahezu konstant. Man kann davon ausgehen, dass sich der Wasserdampfdruck über dem Komplex nun jenem der Salzlösung angeglichen hat. Der Übergang von der isotropen zur anisotropen Phase beginnt ca. 2.5 K unterhalb der Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{HI}}$ .

Kühlt die isotrope Probe bei 80.7 % relativer Luftfeuchtigkeit ab (Abb. 3.5 b), bildet sich flüssig-kristallines [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4**<sub>9</sub> in der Regel erst 4 K unterhalb des Klärpunktes. Dieser stieg im Laufe des Versuchs jedoch an, bis die obere Umkehrtemperatur erreicht war. Kühlt der Komplex dann ab, entsteht die anisotrope Phase ohne Verzögerung und das Signal der Photodiode nimmt sofort wieder zu. Sobald die obere Umkehrtemperatur über den Klärpunkt angehoben wird, stellt sich die charakteristische Differenz zwischen beiden Phasenumwandlungstemperaturen wieder ein.

Die beiden zuvor beschriebenen Versuche mit [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4**<sub>9</sub> deuten an, dass die Klärtemperatur mit wachsender Luftfeuchtigkeit anfangs zunimmt. Zusätzliche Messungen bei Aktivitäten  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  zwischen 0.807 und 0.929 bestätigen diese Vermutung. Steigt der Wassergehalt weiter, nimmt die Stabilität der anisotropen Phase jedoch ab und die Klärtemperatur

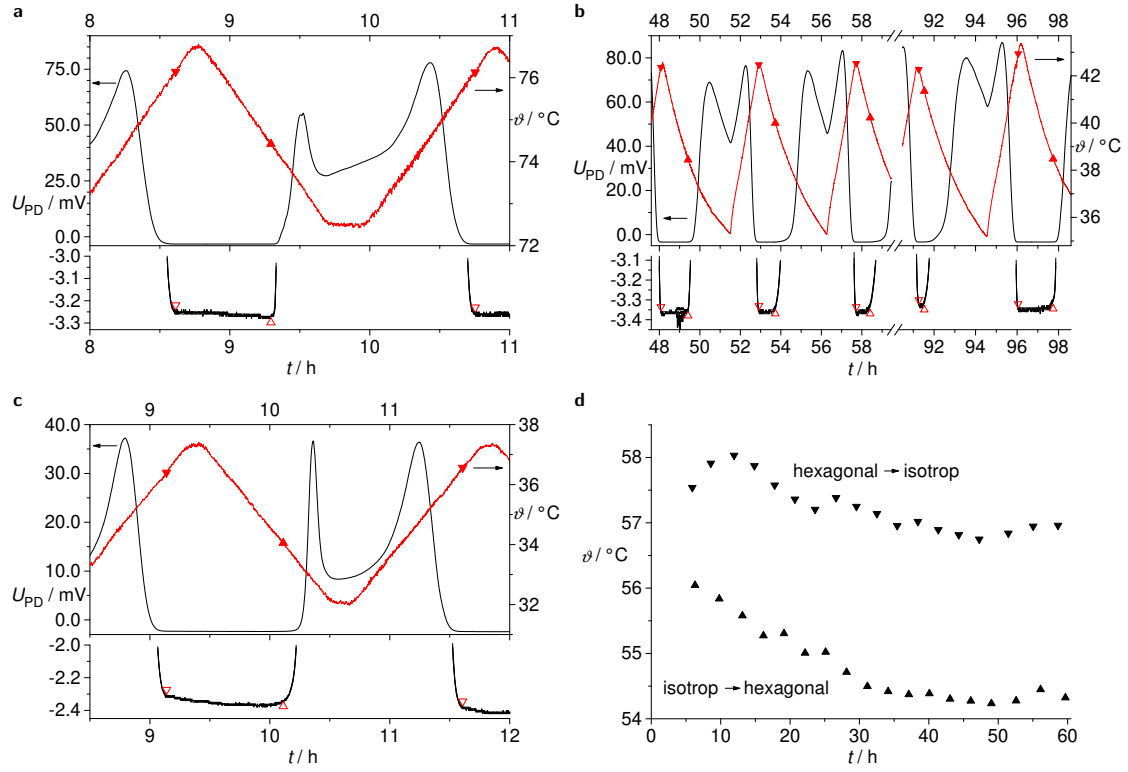


Abb. 3.5.: Ausgangsspannung des Photodiodenmoduls  $U_{PD}$  (linke Achse, rote Kurve) für (a) [3,10]-Demethylenodecylsulfonat  $4_{10}$  im Dampfdruckgleichgewicht mit 2.0 mol/kg wässriger NaCl-Lösung ( $a_{H_2O} = 0.928$ ), das zwischen senkrecht gekreuzten GLAN-THOMSEN-Primen temperiert wird ( $\vartheta$ , rote Kurve, rechte Achse). Die Klärtemperaturen ( $\vartheta_{HI}$   $\blacktriangledown$ ) werden beim Aufheizen aus dem starken Rückgang des Anstiegs  $|\dot{U}_{PD}|$  bestimmt, die Zeitpunkte sind im unteren Diagramm am vergrößerten Ausschnitt durch  $\nabla$  markiert. Das Entstehen der anisotropen Phase beim Abkühlen wird ähnlich nachgewiesen ( $\triangle$ ) und die Temperatur ( $\vartheta_{IH}$ ) im oberen Diagramm mit  $\blacktriangle$  gekennzeichnet. (b) [3,10]-Demethylenononylsulfonat  $4_9$  ( $a_{H_2O} = 0.807$ ) bleibt bei vorübergehend zu niedrig gewählter oberer Umkehrtemperatur optisch anisotrop ( $t \approx 91$  h). (c) für [3,10]-Demethylenooctylsulfonat  $4_8$  ( $a_{H_2O} = 0.931$ ) ist  $U_{PD}$  im isotropen Zustand erhöht. (d) Übergangstemperaturen zwischen dem optisch isotropen Zustand und dem hexagonalen Flüssigkristall ( $\vartheta_{IH}$   $\blacktriangle$  bzw.  $\vartheta_{HI}$   $\blacktriangledown$ ) im Verlauf einer Messung an [3,10]-Demethylenononylsulfonat  $4_9$  ( $a_{H_2O} = 0.929$ ).

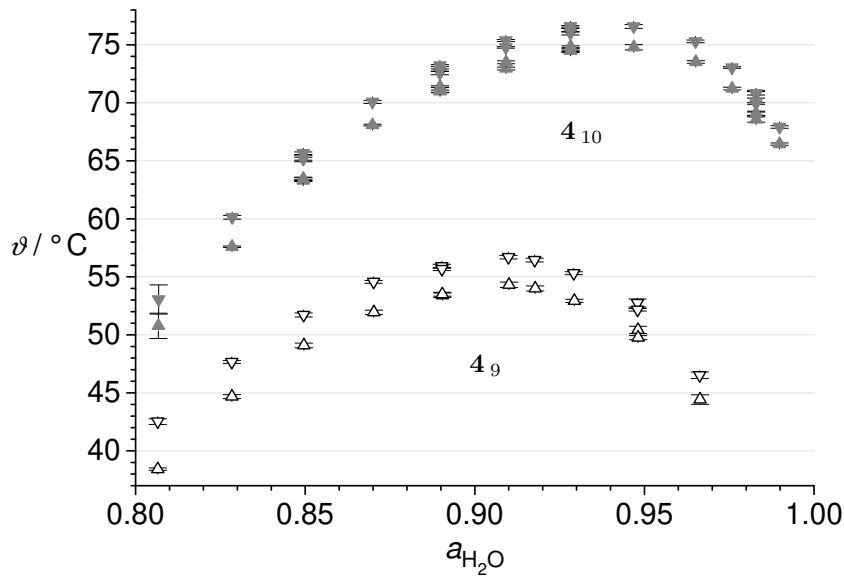


Abb. 3.6.: Übergangstemperaturen isotrop – flüssigkristallin  $\vartheta_{\text{IH}}$  ( $\Delta$ ) und  $\vartheta_{\text{HI}}$  ( $\nabla$ ) als Funktion der Wasseraktivität für [3,10]-Demethylenendecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  ( $\blacktriangle, \blacktriangledown$ , Werte von zwei Proben) und für [3,10]-Demethylenononylsulfonat  $\mathbf{4}_9$  ( $\triangle, \triangledown$ , erste Messreihe). Die Fehlerbalken kennzeichnen die aus mindestens vier Einzelmessungen berechnete Standardabweichung des Mittelwertes.

geht zurück. Das Diagramm (Abb. 3.6) fasst Mittelwerte von mindestens vier Umwandlungstemperaturen zusammen, die alle gemessen wurden, nachdem sich das Dampfdruckgleichgewicht mit der Salzlösung eingestellt hatte. Die Fehlerbalken kennzeichnen die einfache Standardabweichung der Mittelwerte.

Die gesamte Messreihe für [3,10]-Demethylenononylsulfonat  $\mathbf{4}_9$  mit sämtlichen Konzentrationen der Kochsalzlösung beanspruchte ungefähr fünf Wochen, in deren Verlauf der wasserhaltige Komplex fortwährend Temperaturen von ca. 50 °C ausgesetzt war. Wird die Versuchsreihe mit der selben Probe wiederholt, gehen die Umwandlungstemperatur um maximal 2.6 K zurück. In beiden Messreihen werden jedoch die höchsten Klärtemperaturen für  $\mathbf{4}_9$  bei ungefähr 91 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen.

Der Klärpunkt von [3,10]-Demethylenendecylsulfonat  $\mathbf{4}_{10}$  liegt bei gleicher Aktivität  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  ca. 19 K höher als für den Nonylsulfonat-Komplex. Zudem erreicht die Stabilität der anisotropen Phase ihr Maximum erst bei einer höheren relativen Luftfeuchtigkeit. Im Diagramm (Abb. 3.6) sind die Messwerte von zwei gemeinsam hergestellten Proben des [3,10]-Demethylenendecylsulfonats  $\mathbf{4}_{10}$  zusammengefasst.

Für [3,10]-Demethylenooctylsulfonat  $\mathbf{4}_8$  lässt sich die optisch anisotrope Phase im Dampfdruckgleichgewicht mit 2.0 mol/kg Kochsalzlösung bis 36.5 °C nachweisen. Beim Abkühlen des isotropen Octylsulfonat-Komplexes entsteht der Flüssigkristall ca. 2.4 K unterhalb des Klärpunktes. Im isotropen Zustand liegt die Dunkelspannung jedoch deutlich höher als bei den beiden zuvor

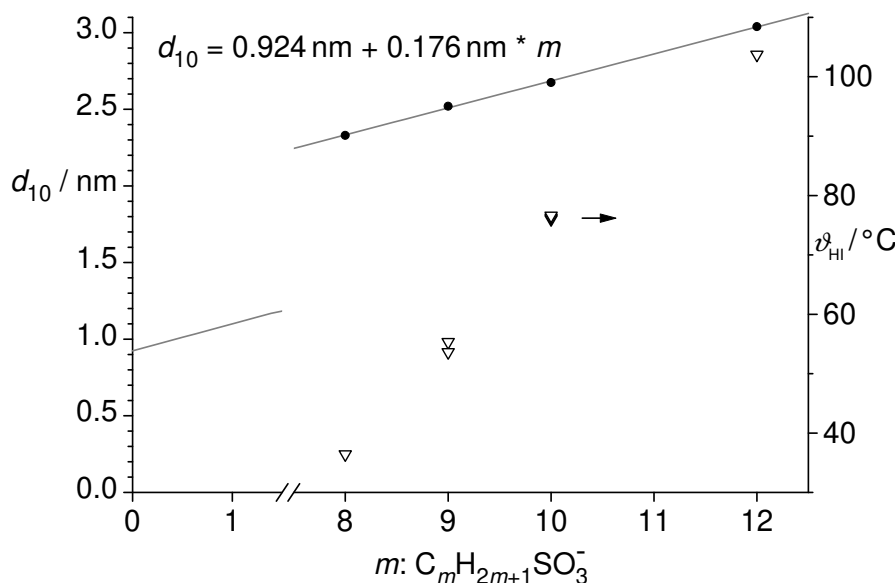


Abb. 3.7.: Netzebenenabstände  $d_{10}$  (•, linke Achse) und Klärtemperaturen  $\vartheta_{HI}$  (▽, rechte Achse) wasserhaltiger hexagonaler [3,10]-Demethylienalkylsulfonatphasen  $\mathbf{4}_m$  ( $a_{H_2O} \approx 0.93$ ) abhängig von der Methylengruppenzahl  $m$  der Alkylsulfonatkette.

beschriebenen Komplexen (Abb. 3.5 c). Nach der Messung fanden sich in der flüssigkristallinen Probe einzelne Kristalle.

Die Klärtemperatur der [3,10]-Demethylien-Komplexe steigt mit der Kettenlänge des Alkylsulfonates (Abb. 3.7). Im Gleichgewicht 2.0 mol/kg Kochsalzlösung ( $a_{H_2O} \approx 0.93$ ) erhöht sich der Klärpunkt vom Octyl- bis zum Decylsulfonatkomplex mit jeder hinzukommenden Methylengruppe um ca. 20 K. Extrapoliert man das beobachtete Verhalten, dürfte der Laurylkomplex erst oberhalb von 100 °C vollständig in die isotrope Phase übergehen. Solche Temperaturen überschreiten den Messbereich der eingesetzten Apparatur.

Das [3,10]-Demethylienlaurylsulfonat  $\mathbf{4}_{12}$  wurde deshalb, nachdem sich das Gleichgewicht mit der 2.0 mol/kg Kochsalzlösung bei Raumtemperatur eingestellt hatte, in einer Flachkapillare eingeschmolzen und anschließend zwischen senkrecht gekreuzten Polarisatoren erwärmt. Wird der Komplex versuchsweise mit ca. 1 K/min aufgeheizt, geht das Signal der Photodiode zurück, sobald 90 °C überschritten sind, und fällt weiter bis zur maximal möglichen Messtemperatur von 93.5 °C. Der isotrope Zustand wird jedoch nicht erreicht. Beim Aufheizen der Probe unter dem Polarisationsmikroskop mit 0.5 K/min, verschwindet die anisotrope Phase bei 103.7 °C. Der visuell bestimmte Klärpunkt liegt etwas niedriger als jener Wert, den man bei linearer Extrapolation der Klärtemperaturen vom Octyl- bis zum Decylsulfonat-Komplex als Funktion der Tensidkettenlänge für das [3,10]-Demethylienlaurylsulfonat  $\mathbf{4}_{12}$  erwartet (Abb. 3.7). Im Verlauf des Abkühlens erscheinen die ersten doppelbrechenden Texturen bei 102.2 °C.

### 3.6. Röntgenstreuung

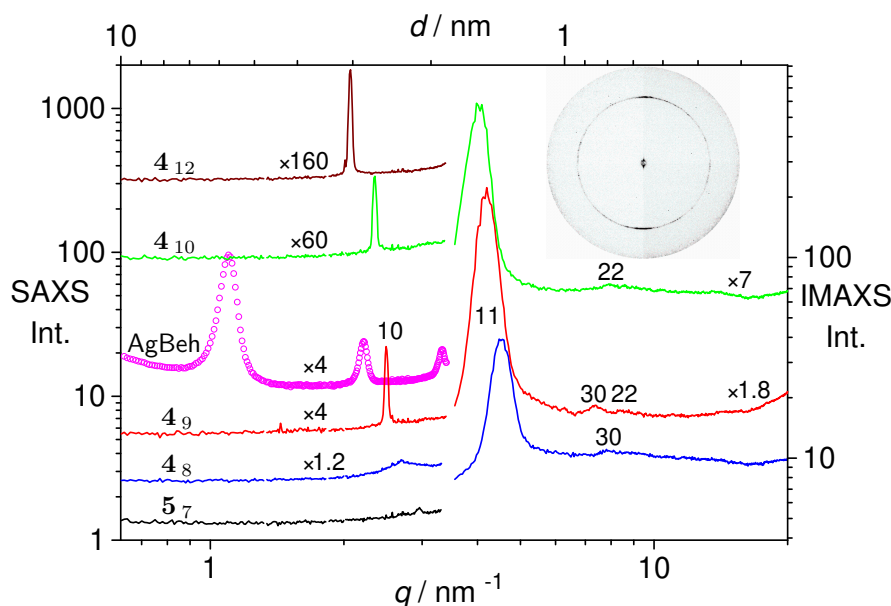


Abb. 3.8.: RÖNTGEN-Streukurven der [3,10]-Demethylionenalkylsulfonate  $4_m$  bei einer Wasseraktivität von  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.93$  und [6,10]-Demethylionenheptylsulfonat  $5_7$  bei Umgebungsluftfeuchtigkeit. Die Streukurven sind vertikal um die angegebenen Faktoren verschoben. Der Kleinwinkelstreuvektor wurde mit Silberbehenat (o) kalibriert. MILLERSche Indizes ( $hk$ ) kennzeichnen die Maxima der 2D-hexagonalen Phase. Die Strahldivergenzen der SAXS- (linke Seite) und IMAXS-Messung (rechte Seite) sind verschieden. Einschub: 2D-Kleinwinkelstreubild von [3,10]-Demethylionennonylsulfonat  $4_9$  in einer waagrecht angeordneten Kapillare bei  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.97$ .

Bei 93.2 % Luftfeuchtigkeit zeigen die [3,10]-Demethylionenkomplexe des Nonyl-  $4_9$  und Decylsulfonats  $4_{10}$  zwei deutlich ausgeprägte BRAGG-Reflexe (Abb. 3.8). Die Streuvektorbeträge beider Maxima verhalten sich dabei wie  $1 : \sqrt{3}$ . Legt man ein zweidimensional hexagonales Gitter (2D-hex) zugrunde, können den Reflexen die MILLERSchen Indizes (10) bzw. (11) zugeordnet werden. Auch im Streubild des [3,10]-Demethylionenoctylsulfonats  $4_8$  sind unter diesen Bedingungen beide Maxima zu erkennen. Der Reflex im Kleinwinkelbereich ist bei einer Mess-temperatur nahe  $30^\circ\text{C}$  jedoch sehr breit. Daneben finden sich bei größeren Streuwinkeln für alle drei Proben weitere kleine Maxima, die mit dem 2D-hex Gitter vereinbar sind. Der größte Netzebenenabstand  $d_{10}$  steigt vom [3,10]-Demethylionenoctyl-  $4_8$  zum -laurylsulfonat  $4_{12}$  linear an — mit jeder Methylengruppe der Tensidkette um  $0.176 \text{ nm}$  (Abb. 3.7). Extrapoliert man diesen linearen Verlauf hinab zur Kettenlänge Null, verbleibt ein Achsenabschnitt von  $0.924 \text{ nm}$ . Mit steigendem Wassergehalt wandern die Reflexe des [3,10]-Demethylionennonylsulfonats  $4_9$  zu kleineren Streuwinkeln (Abb. 3.9). Der größte Netzebenenabstand  $d_{10}$  wächst jedoch nur um ca.  $0.03 \text{ nm}$ , wenn die Luftfeuchtigkeit von 81 % auf 97 % ansteigt. Neben dieser geringen Veränderung fallen zwei zusätzliche Reflexe auf, die ausschließlich in die Probe mit dem niedrigsten

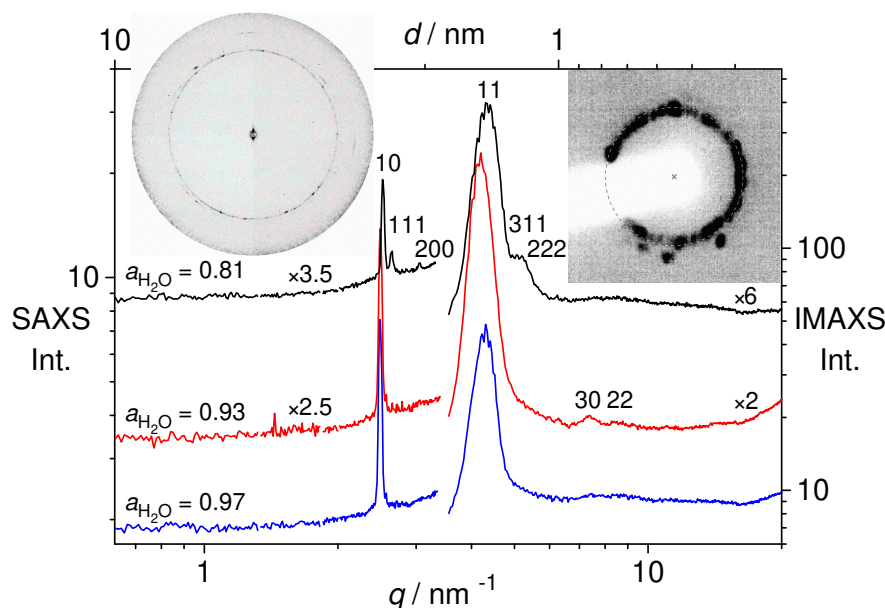


Abb. 3.9.: RÖNTGEN-Streukurven von [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4<sub>9</sub>** bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. Alle Kurven sind ebenso wie in Abb.3.8 dargestellt. Zweizahlige MILLERSche Indizes ( $hk$ ) gehören zur 2D-hexagonalen Phase, jene mit drei Ziffern kennzeichnen Reflexe der kubisch flächenzentrierten Phase, die nur beim niedrigsten Wassergehalt vorhanden ist. Die Einschübe zeigen die 2D-Streubilder bei kleinen (links) bzw. mittleren Winkeln (rechts) und 81 % Luftfeuchtigkeit.

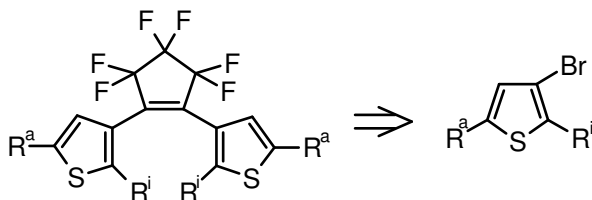
Wassergehalt erscheinen. Die Streuvektorbeträge beider Maxima verhalten sich im Experiment wie  $0.864 : 1 \approx \sqrt{3} : 2$ , passen aber nicht zur bisher angenommenen 2D-hex Struktur. Im zweidimensionalen Detektorbild der Kleinwinkelstreuung (Abb. 3.9, linker Einschub) konzentriert sich die Intensität der zusätzlichen Reflexe auf schmale Sektoren. Auch im Streuversuch bei größeren Winkeln (Abb. 3.9, rechter Einschub) fallen bei der wasserärmsten Probe einzelne punktförmige Reflexe außerhalb des dominierenden Streukreises auf.

Die BRAGG-Ringe der flüssigkristallinen Demethylenonalkylsulfonat-Komplexe haben eine körnige Struktur. Bei einigen Proben war Streustrahlung dabei deutlich orientiert. Für den  $d_{10}$ -Reflex des Nonylsulfonat-Komplexes wurde bei 97 % Luftfeuchtigkeit die höchste Intensität in senkrechter Richtung zur Längsachse des Probenröhrchens gemessen (Abb. 3.8, Einschub).

### 3.7. Synthese der Farbstoffe

Synthetisiert werden Bisthienylcyclopentene mit anionischen Substituenten. Die ionischen Gruppen sind an Alkylreste gebunden, damit Demethylenon-Komplexe die Farbstoffmoleküle vorzugsweise innerhalb der Tensidketten einlagern. Eine steife Verbindung der Ketten mit den Thio-phenresten des Chromophors soll die Veränderungen der Molekülgestalt beim konrotatorischen Ringschluss verstärken.

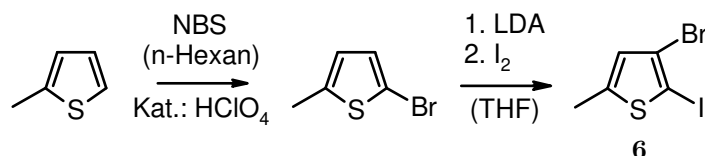
Bisthienylcyclopentene werden durch doppelte WURTZ-Kupplung von Perfluorocyclopenten und zwei Äquivalenten eines in 3-Stellung lithiierten Thiophens hergestellt<sup>[58]</sup> (Schema 3.2).



Schema 3.2.: 2,5-disubstituierte 3-Bromthiophene als Baustein für Bisthienylcyclopentene.

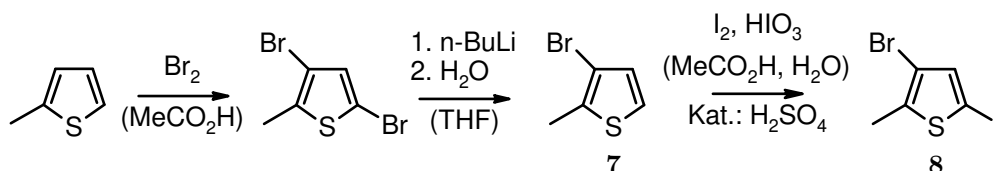
Ein Brom-Lithiumaustausch mit *n*-Butyllithium in 3-Position setzt voraus, dass Substituenten die deutlich CH-azideren Wasserstoffatome in 2- und 5-Stellung des Thiophensrings ersetzen. Eine Position ist im 2-Methylthiophen schon blockiert, die zweite wird mit jener Kette verknüpft, die letztlich das Anion trägt.

Soll das Bisthienylcyclopenten innen an den 2-Positionen der Thiophenringe anionische Gruppen tragen, wird im ersten Syntheseschritt 2-Methylthiophen mit N-Bromsuccinimid elektrophil bromiert<sup>[59]</sup> (Schema 3.3). Das 2-Brom-5-methylthiophen wird von Lithiumdiisopropylamid in 3-Stellung deprotoniert und lagert zum Lithium-3-brom-5-methyl-2-thienylat um.<sup>[60]</sup> Anschließend wird das 2-Thienylanion mit Iod abgefangen und das erhaltene 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **6** mit einem Acetylenrest gekuppelt.



Schema 3.3.: Synthese von 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen.

Sollen die Thiophenreste hingegen außen in 5-Stellung anionische Gruppen binden, beginnt die Synthese mit der doppelten Bromierung von 2-Methylthiophen (Schema 3.4). Der Austausch des Broms in 5-Position des 3,5-Dibrom-2-methylthiophens gegen Iod erleichtert die Kupplung mit dem endständigen Acetylen.

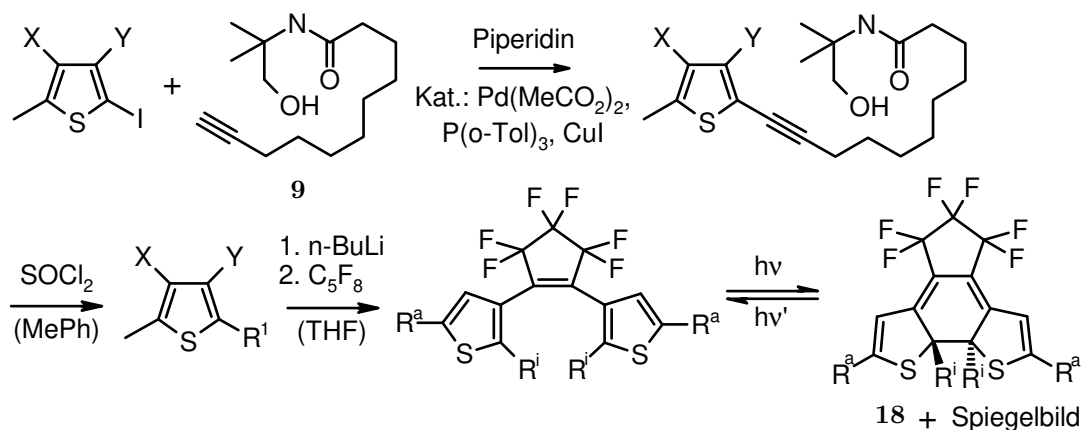


Schema 3.4.: Synthese von 3-Brom-5-iod-2-methylthiophen

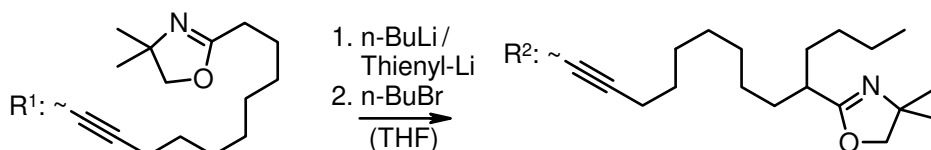
Wird das 3-lithiierte Thiophenderivat schließlich mit Perfluorocyclopenten verknüpft, kann es die anionischen Gruppen entweder gegen einen nucleophilen Angriff geschützt enthalten, oder diese werden erst in einem nachfolgenden Syntheseschritt mit dem fertigen Chromophor verbunden.

### 3.7.1. Bisthienylcyclopentene mit geschützten Carboxylatgruppen

10-Undecinsäure bietet sich als Synthesebaustein für die erste Variante an. Die endständige Acetylengruppe kuppelt bei SONOGASHIRA-Reaktionen mit 2,3-Dihalogen-5-methyl- oder 3,5-Dihalogen-2-methylthiophenen in Gegenwart von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  und einwertigen Kupfersalzen<sup>[61–63]</sup>



Nebenreaktion der geschützten Carbonsäureseitenkette:



Thiophen			Amid	Oxazolin	Produkt			Begleiter
X	Y	Nr.			R <sup>a</sup>	R <sup>i</sup>	Nr.	1 R <sup>1</sup> → R <sup>2</sup>
H	Br	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	Me	R <sup>1</sup>	<b>12</b>	<b>13</b>
Br	H	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	R <sup>1</sup>	Me	<b>16</b>	<b>17</b>

Schema 3.5 & Tab. 3.2: Synthese und Photozyklisierung oxazolingeschützter Bisthienylcyclopentencarbonsäuren. Die Tabelle ordnet den Substituenten R<sup>i</sup> und R<sup>a</sup> der Thienylreste in den genannten Verbindungen je eine Methylgruppe und den geschützten Carbonsäurerest R<sup>1</sup> zu. Unter den Reaktionsbedingungen entstehen Nebenprodukte, in denen ein Rest R<sup>1</sup> zu R<sup>2</sup> verlängert ist.

am Nachbarkohlenstoff des Schwefels (Schema 3.5), wie beabsichtigt. Nach der Kupplung wird das eingesetzte N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)amid der Undecinsäure zum Dihydrooxazolring geschlossen,<sup>[64]</sup> der die Carbonsäuregruppe bei der Lithiierung schützt. Bei der anschließenden Verknüpfung mit Perfluorocyclopenten entsteht der Bisthienylcyclopentenchromophor, der im UV-Licht zum farbigen Isomer, einem 3b,7,8,9-Tetrahydro-3aH-thieno[2,3-e]indeno[5,4-b]thiophen **18**, umlagert (vgl. Schema 2.1 c S. 16). Die Position der Acetylengruppen beeinflusst die Farbe des zyklischen Photoisomers. Sitzen die Dreifachbindungen in den Positionen 3a und 3b direkt am neu gebildeten Ring, ist es rot gefärbt — blau hingegen, wenn die Acetylenreste das  $\pi$ -System an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 erweitern. Als Kurzbezeichnung für zyklische Photoisomere wird die Nummer des Bisthienylcyclopentens übernommen und ein c angehängt.

Bei der chromatographischen Reinigung beider Bisthienylcyclopentene fiel jeweils eine zweite etwas lipophilere Begleitsubstanz an (Tab. 3.2), die sich im UV-Licht wie das Hauptprodukt färbt.

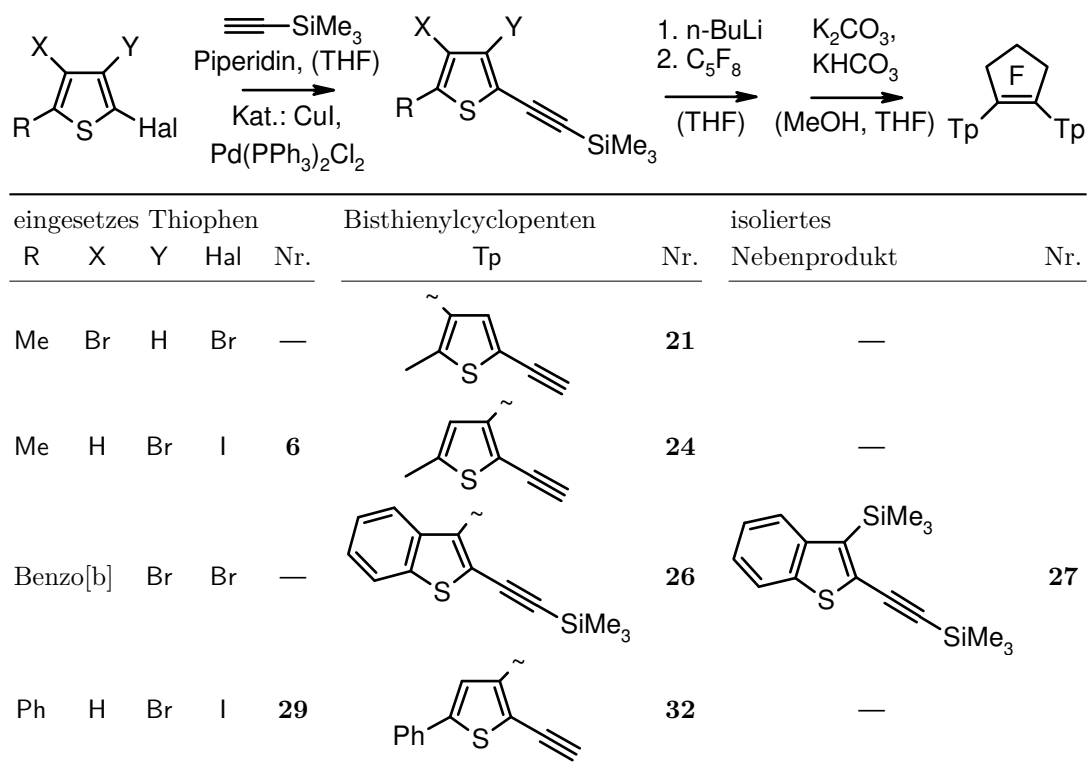


In beiden Nebenprodukten verlängert ein Butylrest eine der Alkylketten direkt am Oxazolring. Offenbar wird die CH-azide  $\alpha$ -Methylengruppe am Oxazolring vom Metallorganyl teilweise deprotoniert und anschließend durch Butylbromid alkyliert, das beim Halogen-Metall-Austausch entstanden ist.

Bei der Photocyclisierung der Bis-(ethinylthienyl)perfluorocyclopentene entstehen braun gefärbte Nebenprodukte. Zudem wird die Dissoziation der Carbonsäuren in Gegenwart starker Säuren zurückgedrängt, was in Alkylsulfonatkomplexen eine sichere ionische Bindung der Farbstoffcarboxylatgruppen an das Demethylenpolykation in Frage stellt. Diese Synthesen wurden deshalb beendet, ohne die Schutzgruppen abzuspalten.

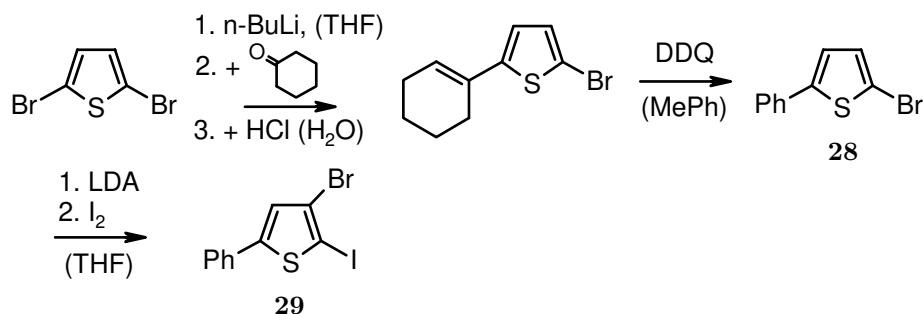
### 3.7.2. Bis(ethinylthienyl)cyclopentene als Synthesebaustein

Alle weiteren Farbstoffe werden erst im letzten Reaktionsschritt mit den Sulfonatgruppen verknüpft. Innen und außen substituierte Bisthienylcyclopentene werden, wie zuvor beschrieben, synthetisiert (Schema 3.6), anstelle des Undecinsäurederivats wird jedoch Trimethylsilylacetylen eingesetzt. Nach dem Abspalten der Trimethylsilylgruppen mit Kaliumcarbonat besitzen die so hergestellten Chromophore zwei freie Ethinyleinheiten.



Schema 3.6 & Tab. 3.3: Synthese von Perfluorocyclopenten mit endständigen Acetylengruppen.

Die Synthese des Bisbenzo[b]thienylcyclopentens **26**, das in 2-Position der Thiophenringe Ethinylgruppen für die weitere Verknüpfung trägt, geht vom 2,3-Dibrombenzo[b]thiophen aus, das mit Trimethylsilylacetylen zum 3-Brom-2-trimethylsilylbenzo[b]thiophen gekuppelt wird. Die Re-



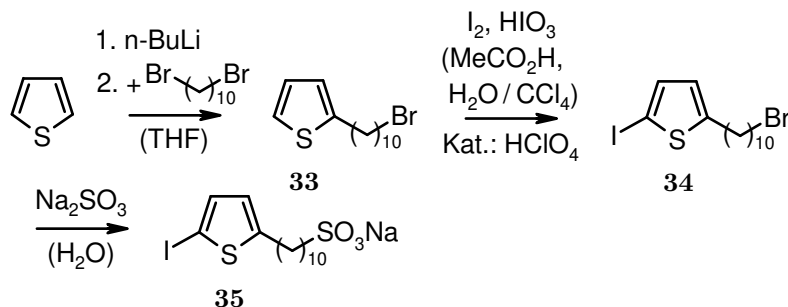
Schema 3.7.: Synthese von 3-Brom-2-iod-5-phenylthiophen.

aktionszeit für den anschließenden Brom-Lithium-Austausch wurde auf eine halbe Stunde verkürzt, ansonsten entsteht zuviel 3-Trimethylsilyl-(2-trimethylsilylethynyl)benzo[b]thiophen **27** (Tab. 3.3). Die WURTZ-Kupplung mit Perfluorcyclopenten liefert zwei Konformationsisomere mit parallel oder entgegengesetzt orientierten Benzo[b]thiophenresten im syn-anti-Verhältnis von ca. 4:1. Nur wenn die Ethinylreste gegensätzlich zur Ebene des Cyclopentenrings ausgerichtet sind, kann Licht den konrotatorischen Ringschluss auslösen. Auf Grund der geringen Ausbeute des benötigten anti-Isomers wurde das Bis-[2-(trimethylsilylethynyl)-3-benzo[b]thienyl]cyclopenten **26** nicht weiter untersucht und die Trimethylsilylgruppen nicht abgespalten.

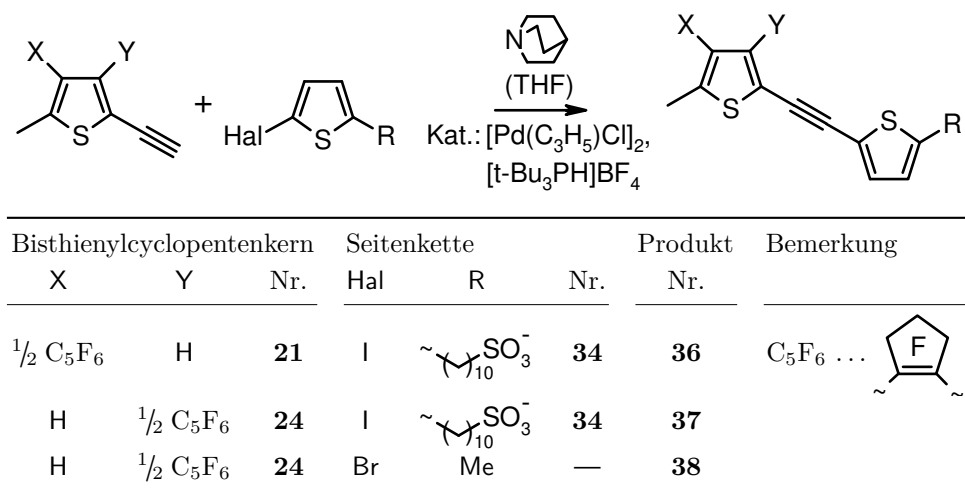
Stattdessen wurde Bis-(2-ethynyl-5-phenyl-3-thienyl)cyclopenten **32** als Variante mit erweitertem  $\pi$ -System hergestellt. 2,5-Dibromthiophen wird dazu nach einseitigem Brom-Lithium-Austausch mit Cyclohexan umgesetzt (Schema 3.7), sauer aufgearbeitet und anschließend zum 2-Brom-5-phenylthiophen oxidiert. Die weitere Synthese gleicht jener des 5-Methylderivats **24**.

### 3.7.3. Verknüpfung von 10-(5-Iod-2-thienyl)decansulfonat **35** mit dem Chromophor

Die für phenylethynyl-substituierte Bisthienylcyclopentene beschriebene Photocyclisierung,<sup>[53]</sup> legt nahe, die endständigen Ethinylgruppen mit 10-(5-Iod-2-thienyl)-decansulfonat **35** zu verknüpfen, das in drei Reaktionsschritten zugänglich ist (Schema 3.8). Im ersten Schritt wird lithiiertes Thiophen mit überschüssigem 1,10-Dibromdecan gekuppelt. Das gereinigte 2-(10-Bromdecyl)thiophen **33** wird elektrophil jodiert und der Bromdecylrest anschließend mit wässriger Natriumsulfitlösung zum Sulfonat umgesetzt. Vor der SONOGASHIRA-Kupplung mit Bis(ethynylthienyl)cyclopenten wird das Kation des 10-(5-Iod-2-thienyl)decylsulfonats **35** gegen die protonierte Form der dafür vorgesehenen Base ausgetauscht.



Schema 3.8.: Synthese von Natrium-10-(5-iod-2-thienyl)decansulfonat.



Schema 3.9 & Tab. 3.4: Kupplung der Bis-(ethinylthienyl)cyclopentene mit Halogenthiofenen. Der Hexafluorocyclopentenring C<sub>5</sub>F<sub>6</sub> trägt an Position 1 und 2 zwei identische Substituenten.

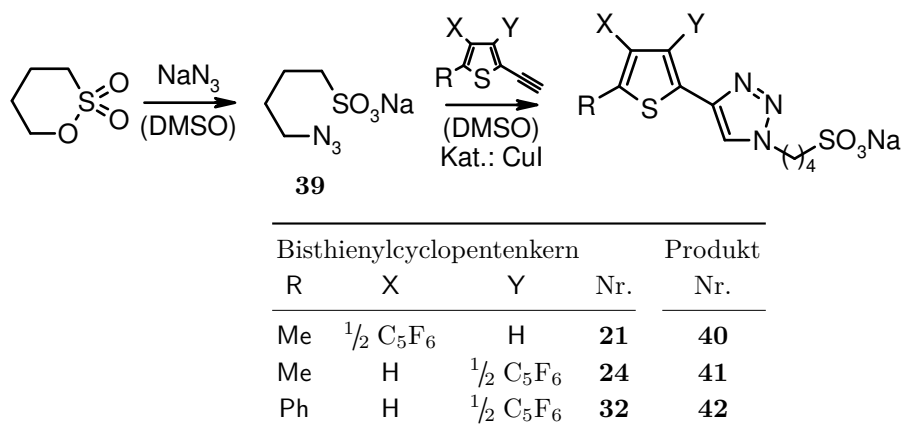
Die Kupplung misslang mit einer Reihe von Palladium-Arylphosphinkomplexen. In Gegenwart von Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/tBu<sub>3</sub>P<sup>[65]</sup> und 2,2,5,5-Tetramethylpiperidin als Base entstand nur wenig einfach gekuppeltes Produkt. Erst mit einem Katalysator aus [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> und Tri-*t*-butylphosphin<sup>[66]</sup> und Chinuclidin als Base führt die Reaktion bis zur gewünschten zweifach gekuppelten Verbindung. Das oxidationsempfindliche Alkylphosphin wird als Phosphoniumtetrafluoroborat eingesetzt.<sup>[67]</sup>

Die beiden hergestellten regioisomeren Bisthienylcyclopentene reagieren unterschiedlich auf UV-Licht. Aus **36** entsteht ein blau gefärbtes 2,5-substituiertes Photoisomer, das aber von braun gefärbten Nebenprodukten begleitet wird, die bei der chromatographischen Trennung des Produktgemischs zurückbleiben. Thienylethinyl-Gruppen an beiden Enden des inneren 6 $\pi$ -Systems verhindern den konrotatorischen Ringschluss gänzlich. Das 1,2-Bis-(5-methyl-2-{[5-(10-sulfonatodecyl)-2-thienyl]ethinyl}-3-thienyl)cyclopent-1-en **37** fluoresziert gelb, ohne dass ein farbiges Photoisomer entsteht, ebenso wie das zur Kontrolle hergestellte 1,2-Bis-(5-methyl-2-{[5-methyl-2-thienyl]ethinyl}-3-thienyl)cyclopent-1-en **38**.

#### 3.7.4. Klick-Reaktion zwischen Chromophor und 4-Azidobutansulfonat **39**

Nach diesem ungünstigen Resultat bot sich die HUISGEN-SHARPLESS-Cycloaddition als Ausweg zur Verknüpfung des Bis(ethinylthienyl)cyclopentens mit Alkylsulfonatketten an. Dafür werden Natriumazid und  $\delta$ -Butansulton zu Natrium-4-azidobutansulfonat **39** umgesetzt (Schema 3.10). In Gegenwart von einwertigem Kupfer addiert das Alkylazid an endständige Ethinylreste.<sup>[68]</sup>

Der dabei gebildete Triazolring reagiert bei neutralen und mässig sauren pH-Werten nicht basisch und die Natriumionen im Farbstoff werden bei der Reinigung gegen Triethylammoniumkationen ausgetauscht. Bei der Photoreaktion entsteht aus der Bis-(5-methyl-2-triazolyl-3-thienyl)cyclopentengruppe in **41**, ungeachtet der Triazolgruppen in direkter Nachbarschaft zur neu gebildeten



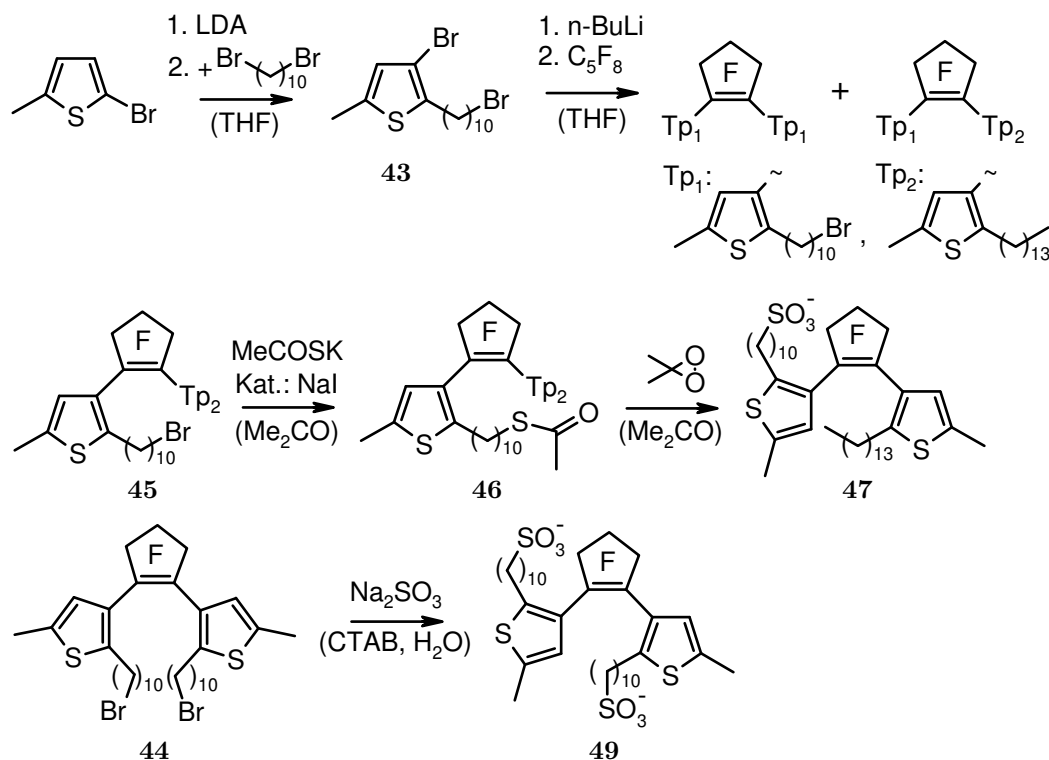
Schema 3.10 & Tab. 3.5: Klick-Reaktion zu Bisthienylcyclopentensulfonaten mit identisch 1,2-(ethinylthienyl)-substituierten Hexafluorcyclopentenringen C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>.

Einfachbindung, ein rot gefärbter Chromophor. Wird **40** UV-belichtet, sitzen die Triazolreste an den äußeren Kohlenstoffatomen C2 und C5 des blauen Photoisomers. Bis-{5-phenyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten **42** bildet im UV-Licht ebenfalls ein blaues Isomer, zerfällt aber bei Raumtemperatur langsam und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

### 3.7.5. Ein kurzer Weg zum Bisthienylcyclopentenalkylsulfonat

Die Synthese der anionischen Bisthienylcyclopentene lässt sich deutlich verkürzen, sofern man auf die steife Verbindung der Alkylsulfonatketten mit den Thienylresten durch Triazole verzichtet. Nach dem Umlagern von 2-Brom-5-methylthiophen mit Lithiumdiisopropylamid wird das Lithium-3-brom-5-methyl-2-thienylat direkt mit überschüssigem 1,10-Dibromdecan umgesetzt und das gereinigte 3-Brom-2-(10-bromdecyl)-5-methylthiophen **43** nach dem Brom-Lithium-Austausch mit Perfluorocyclopenten zum Bisthienylcyclopentenchromophor gekuppelt (Schema 3.11). Neben dem erwarteten symmetrischen zweifach bromdecylsubstituierten Produkt **44**, fällt ein photochromes Nebenprodukt **45** an, worin n-Butyllithium einen Bromdecylrest zur Myristylkette verlängert hat.

Für die recht großen Farbstoffmoleküle schlägt die direkte Substitution des Broms mit wässrigem Natriumsulfit bei 180 °C fehl. Eine zweistufige Alternativroute wurde zuerst am Nebenprodukt **45** getestet. Das darin enthaltene Brom wird im ersten Schritt durch eine Thioacetatgruppe<sup>[69]</sup> ersetzt und diese anschließend zum Sulfonatanion oxidiert. Die Oxidation des Schwefels verläuft über mehrere stabile Zwischenprodukte. Insgesamt verliert die anfangs hydrophobe Verbindung sechs Elektronen und wird wasserlöslich. Wässrige Oxidationsmittel, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, greifen bevorzugt Moleküle in der wässrigen Phase an, unbeabsichtigt z. B. auch die Schwefelatome im Thiophen, und scheiden damit aus. Mit stöchiometrischen Mengen einer 3,3-Dimethyldioxiranlösung in Aceton<sup>[70]</sup> entsteht das gewünschte Sulfonat **47**. Die Oxidation von zwei Thioacetatgruppen zum Sulfonat pro Farbstoffmolekül erfordert jedoch eine unpraktikabel große Menge des Dioxirans. In Gegenwart von CTAB lässt sich das Bisthienylcyclopentenalkylbromid **44** sogar unter 100 °C mit wässriger Natriumsulfitlösung zum Sulfonat umsetzen. Nach der Reaktion muss der anioni-



Schema 3.11.: Synthese langkettiger Bisthienylcyclopentensulfonate.

sche Farbstoff **49** vom entgegengesetzt geladenen Tensid getrennt werden. Das in Wasser und Methanol gelöste Reaktionsgemisch wurde dazu im ersten Versuch mit einer wässrigen Natriumpolyacrylatlösung versetzt. Überraschender Weise riss der ausfallende Poly(cetyltrimethylammonium)acrylat-Komplex das Bisthienylcyclopentenalkylsulfonat **49** vollständig mit. Die Fällung ist verzichtbar, der anionische Chromophor lässt sich aus der wässrigen Tensidlösung extrahieren und chromatographisch reinigen. Im Anschluss werden die Kationen gegen Triethylammonium ausgetauscht. Das einfache Ammoniumsalz des Farbstoffs zerfällt hingegen bei Raumtemperatur allmählich.

### 3.8. Photoreaktionen der Bisthienylcyclopentene

Drei stabile Bisthienylcyclopentenalkylsulfonate standen nach den Farbstoffsynthesen in ausreichender Menge zur Verfügung, neben den beiden Isomeren **40** und **41** mit 4-Triazolybutansulfonat-Substituenten in 5- bzw. 2-Position der Thiophenringe auch die langkettige Variante **49** mit in 2-Stellung angebundenen Decylsulfonatresten. Die Photozyklisierung und die photochemische Ringöffnung werden für alle drei Verbindungen zuerst in Methanol bei niedriger Konzentration UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Dabei sollen Belichtungswellenlängen gefunden werden, die einen hohen Umsatz beim Ringschluss erlauben, Nebenreaktionen aber weitgehend unterdrücken. Für das direkte Belichten reicht die Intensität von Leuchtstoffröhren mit 9 W bis 11 W aus. Die zyklischen Photoisomere färben die Lösungen innerhalb weniger Minuten deutlich

sichtbar. Längere Belichtungszeiten vertiefen im Anschluss die mit bloßem Auge wahrgenommenen Farbe nicht mehr. Weißes Licht regt bei allen drei Substanzen die Ringöffnung zur farblosen Ausgangsverbindung an. Das Belichten der Farbstofflösungen wird für die Messung von UV-Vis-Spektren mehrfach unterbrochen. Die Grundlagen der Spektrenanalyse sind im Kap. 7.2 (S. 119) beschrieben.

### 3.8.1. Triethylammonium-10-(3-{3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]cyclopent-1-en-1-yl}-5-methyl-2-thienyl)decan-1-sulfonat 49

**49** absorbiert in Methanol gelöst kein sichtbares Licht. Die Absorptionsbanden liegen im UV mit Maxima bei Wellenlängen von 310 nm, 240 nm und einer Schulter bei 275 nm (Abb. 3.10 a). Wird der in Methanol gelöste Farbstoff UVA-Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ ) ausgesetzt, färbt das zyklische Photoisomer **49<sub>c</sub>** die 57.2  $\mu\text{mol/l}$  Lösung nur schwach rot. Im photostationären Zustand erreicht die Absorption im Sichtbaren bei 532 nm maximal  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ . Licht der 254 nm Hg-Linie erhöht diesen Wert bis auf  $0.23 \text{ cm}^{-1}$ . Gleichzeitig bildet sich auf der langwelligen Seite der sichtbaren Absorptionsbande eine leichte Schulter. Auch langanhaltendes weißes Belichten entfärbt die Lösung anschließend nicht mehr vollständig. Obwohl die im Verlauf der Photoreaktion gemessenen Spektren mehrere Schnittpunkte aufweisen, ist darunter kein isosbestischer Punkt. Die Restabsorption bei 500 nm steigt nach den photochemischen Schaltzyklen bis auf  $0.023 \text{ cm}^{-1}$ . Alle Spektren werden zu einer Matrix zusammengefasst und einer singulären Wertzerlegung unterworfen (vgl. Kap. 7.2). Drei größere singuläre Werte (Abb. 3.10 a, Einschub) heben sich von den nachfolgenden kleineren ab und deuten an, dass mehr als eine Reaktion abgelaufen ist. Die drei größten Teilspektren (Abb. 3.10 b) sind in der selben Farbe wie der entsprechende singuläre Wert dargestellt, ebenso deren zeitabhängiger Anteil an den gemessenen Spektren (Abb. 3.10 d). Anhand der Veränderungen lässt sich der Versuchsablauf nachvollziehen. Das an reinem Methanol gemessene Referenzspektrum (Nr. 0) definiert die Grundlinie  $A(\lambda) = 0$ . Nach der ersten Farbstoffzugabe war die Absorption zu gering, und die Konzentration wurde verzehnfacht. Im zweimal gemessenen Ausgangsspektrum überschreitet die Absorption den Wert 1 innerhalb des gesamten Messbereichs von 200 nm bis 800 nm nur unwesentlich.

Der schwarz dargestellte Zeitverlauf (Abb. 3.10 d), der zum ersten singulären Wert gehört und die zeitliche Entwicklung des größten Spektrenanteils wiedergibt, bleibt beim Belichten nahezu konstant. Rot gezeichnet ist der Anteil des zweiten Teilspektrums, der im UV-Licht ansteigt, bis der photostationäre Zustand erreicht ist, und bei weißem Licht abnimmt. Der Ausgangswert der Spektren Nr. 2 und 3 wird dabei nicht wieder erreicht. Nach dem zweiten Ringschluss und der mit weißem Licht angeregten Rückreaktion liegt der Endwert der roten Kurve nochmals etwas höher. Auch der blau dargestellte Anteil des dritten Teilspektrums steigt unter UV-Bestrahlung anfangs an. Der Trend kehrt sich aber um, noch bevor das UV-Licht abgeschaltet wird. Die Punkte fallen und erreichen unter weißem Licht nach jedem Zyklus geringere Endwerte.

Das größte Teilspektrum stellt im wesentlichen ein mittleres Spektrum dar (Abb. 3.10 b), das einer schwach gefärbten Lösung entspricht. Die Photochromie des Bithienylcyclopentens **49** bestimmt den Verlauf des rot gezeichneten Spektrums, das zum zweiten singulären Wert gehört und wesentlich von der Absorption im Sichtbaren geprägt ist. Auch der dritte blau dargestellte Spektrenanteil weist auf eine sichtbare Absorption hin, die gegenüber dem zweiten Teilspektrum etwas

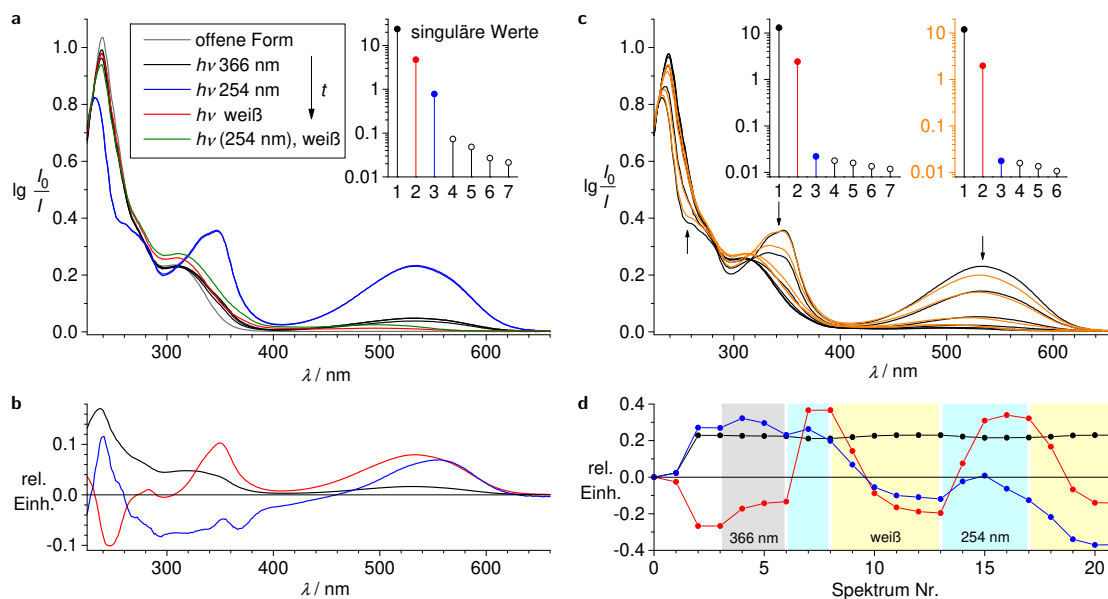


Abb. 3.10.: Photoreaktionen von 57.2  $\mu\text{mol/l}$  Bis[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)-thienyl]cyclopenten **49** als Triethylammoniumsalz in Methanol. (a) Spektren nach dem Belichten mit den genannten Wellenlängen. Einschub: singuläre Werte der Matrix aller gemessenen Spektren. (b) den ersten drei singulären Werten zugeordnete Teilspektren und (d) deren Anteil an allen gemessenen Spektren (Punkte). Die Belichtungsintervalle sind farbig unterlegt. (c) Spektren aus dem ersten (schwarze Kurven) und zweiten weißen Belichtungsabschnitt (orange Kurven) passieren bei 316 nm im Verlauf der Ringöffnung ( $\partial_t A$  in Pfeilrichtung) je einen beiden Abschnitten eigenen isosbestischen Punkt. Einschübe: singuläre Werte der Matrizen mit den Spektren 0 und 8–13 (links) bzw. 0 und 17–21 (rechts, Nr. siehe (d)).

langwellig verschoben ist. Die singuläre Wertezerlegung separiert offenbar jene Spektranteile, die in den Spektren eine merkliche Asymmetrie der sichtbaren Absorptionsbande hervorrufen.

Offen lässt die Gesamtbetrachtung der Spektren, welche Photoreaktion durch die Nebenreaktion gestört wird. Die während der Ringöffnung mit weißem Licht gemessenen Spektren, werden deshalb separat für beide Belichtungszyklen in ihre grundlegenden Anteile zerlegt (Abb. 3.10 c). Das Referenzspektrum des reinen Methanols wird in beide Rechnungen mit einbezogen. Alle Spektren aus einem Belichtungsabschnitt lassen sich mit nur zwei linear unabhängigen Anteilen beschreiben. Die Ringöffnung verläuft demnach eindeutig, was der in beiden Fällen vorhandene isosbestische Punkt bei 316 nm bestätigt. Demnach verschieben Nebenreaktionen, die parallel zur Photozyklisierung ablaufen, den Schnittpunkt der Spektren. Größere Anteile des zyklischen Photoisomers entstehen aus dem Bis-[2-(10-sulfonatodecyl)thienyl]cyclopenten **49** nur beim Belichten mit 254 nm.

### 3.8.2. Triethylammonium-4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butan-1-sulfonat 41

**41** besitzt in Methanol gelöst ein Absorptionsmaximum von 250 nm mit einer Schulter bei 320 nm (Abb. 3.11 a). Beide Banden sind etwas breiter als beim zuvor beschriebenen Bis[2-(10-sulfonatodecyl)thienyl]cyclopenten **49** und die Absorption ragt bis 430 nm in den sichtbaren Spektralbereich hinein. UVa-Licht (366 nm) färbt die 54.4 µmol/l Lösung innerhalb von 10 s rot. Die Absorption erreicht dann im Sichtbaren bei 520 nm ein Maximum von 0.11 cm<sup>-1</sup>, das nach 20 s Belichtungszeit auf 0.135 cm<sup>-1</sup> ansteigt. Trotz fortgesetzter UV-Anregung bei 366 nm nimmt die Absorption bei 520 nm nicht weiter zu, sondern ihr Wert geht nach 50 s sogar leicht zurück. Weißes Licht entfärbt die Farbstofflösung innerhalb einer Minute nahezu vollständig.

Beim zweiten Ringschluss mit 366 nm erreicht die Absorption im Sichtbaren maximal 0.125 cm<sup>-1</sup>. Weiß wurde danach nur abschnittsweise für 10 bis 20 s vor jedem Spektrum belichtet, um mit dem zügigen Verlauf der Ringöffnung Schritt zu halten. Im Dunkeln entfärbt sich die Lösung des zyklischen Isomers hingegen nicht. Licht der 254 nm Hg-Linie verschiebt den photostationären Zustand stärker zum zyklischen Photoisomer, die maximale Absorption bei 520 nm erreicht dann 0.212 cm<sup>-1</sup>.

Schon die Beobachtung, dass die Färbung der Lösung zurückgeht, wenn länger mit 366 nm belichtet wird, weist auf eine Nebenreaktion hin. Dementsprechend ist trotz vorhandener Schnittpunkte zwischen den Spektren kein allgemeiner isosbestischer Punkt auszumachen. Der dritte singuläre Werte der Spektrenmatrix (Abb. 3.11 a, Einschub) liegt näher bei den ersten beiden größeren als an den kleineren Nachfolgern und bestätigt, dass zumindest eine Nebenreaktion den Ringschluss oder die Ringöffnung begleitet.

Alle gemessenen Spektren zerfallen dementsprechend in drei wesentliche, den ersten singulären Werten zugeordnete Anteile (Abb. 3.11 b). Zum größten singulären Wert gehört die schwarze Kurve, die sich als mittleres Spektrum deuten lässt. Das rote Teilspektrum kennzeichnet die Photochromie der Farbstoffisomere, während der dritte blau dargestellte Anteil auf eine Nebenreaktion zurückgeht. Das Minimum der blauen Kurve liegt bei etwas größerer Wellenlänge als jenes der roten, das mit der maximalen Absorption des zyklischen Photoisomers im Sichtbaren bei 520 nm zusammenfällt.

Der Versuchsablauf lässt sich am Einfluss der drei Teilspektren nachvollziehen. Spektren der Referenzlösung des reinen Methanols, bei niedrigem Farbstoffgehalt und mit der Farbstoffkonzentration, die anschließend belichtet wird, ergeben die ersten vier Punkte in Abb. 3.11 d. Das Ausgangsspektrum, dessen Konzentration so gewählt ist, dass die Absorption im gesamten Messbereich den Wert 1 nicht wesentlich übersteigt, wurde zweimal gemessen. Der größte, schwarz dargestellte Anteil bleibt in allen UV-Spektren ungeachtet der Photoreaktion nahezu gleich. Die dennoch sichtbare leichte Bewegung vollzieht abgeschwächt jene deutliche Schwankung des rot gezeichneten zweiten Spektrenanteils nach, der unter UV-Licht abfällt und durch weißes Licht ansteigt. Im Laufe der Anregung mit einer Lichtquelle nimmt die Geschwindigkeit der Veränderung ab. Beim Belichten mit 254 nm kehrt sich der Trend am Ende sogar um. Auch der dritte, blau gezeichnete Zeitverlauf steigt bei weißem Licht an, unter UV-Licht wird er nur anfangs kleiner und nimmt danach ebenfalls zu.



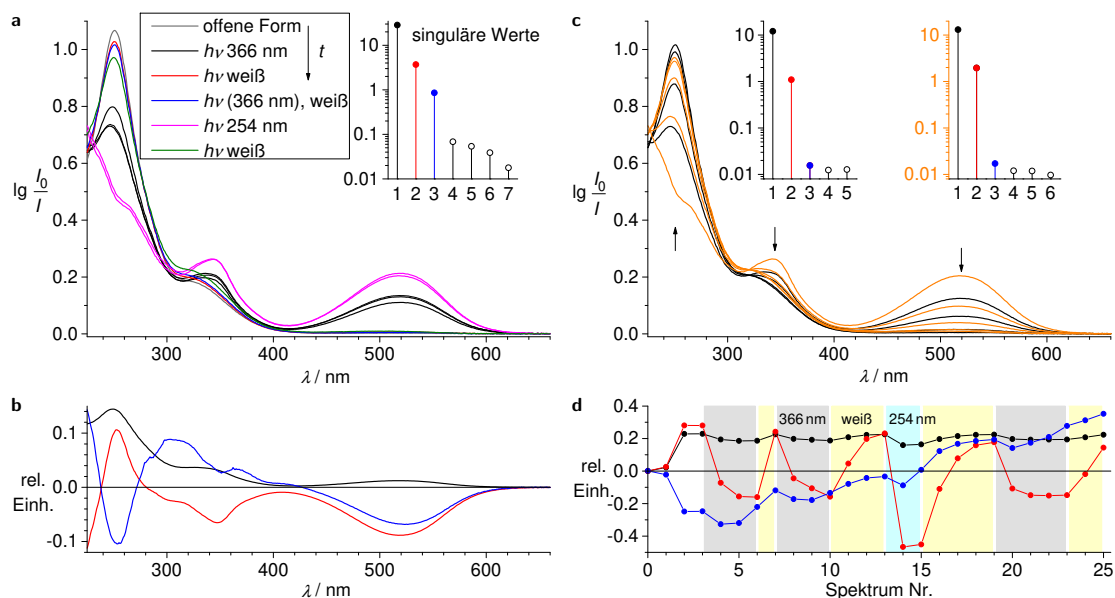


Abb. 3.11.: Photoreaktionen des Bis-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopentens **41** in 54.4  $\mu\text{mol/l}$  methanolischer Lösung (Kation:  $\text{NHEt}_3^+$ ). (a) Spektren nach dem Belichten mit den genannten Wellenlängen. Einschub: singuläre Werte der Spektrenmatrix. (b) Teilspektren der drei größten singulären Werte und (d) deren Anteile an den Spektren (Punkte). Die Belichtung ist farbig markiert. (c) Spektren aus dem zweiten (schwarze Kurven) und dritten weißen Belichtungsabschnitt (orange Kurven) passieren isosbestische Punkte bei 227 nm und 320 nm (Pfeile: Richtung von  $\partial_t A$ ). Einschub: singuläre Werte der Matrizen mit den Spektren 0 und 10–13 (links) bzw. 0 und 15–19 (rechts, Nr. siehe (d)).

Werden Spektren, aus der zweiten und dritten weißen Belichtungsperiode (Abb. 3.11 c) inklusive des Lösungsmittelspektrums (Nr. 0) separat in ihre wesentlichen Anteile zerlegt, heben sich nur die ersten beiden singulären Werte deutlich von den kleineren folgenden ab (Einschübe). Die Ringöffnung zum Bis-(2-triazolylthienyl)cyclopenten **41** verläuft demnach eindeutig. Spektren, die in ein und der selben weißen Belichtungsperiode gemessen wurden, besitzen isosbestische Punkte bei 227 nm und 320 nm. Während des zwischenzeitlichen Belichtens mit 254 nm nimmt die Absorption an beiden Punkten jedoch merklich zu. Auch Licht von 366 nm regt nicht nur den Ringschluss an, wie der eingangs beschriebene Rückgang der Absorption im Sichtbaren nach 50-sekündigem Belichten zeigt.

Am stärksten reichert sich das zyklische Isomer **41<sub>c</sub>** des Bis-(2-triazolylthienyl)cyclopentens **41** im photostationären Zustand beim Belichten mit 254 nm an. Wird mit 366 nm angeregt, werden 61 % dieses Anteils erreicht. Das farbige Isomer **41<sub>c</sub>** reagiert relativ empfindlich auf weißes Licht. Die Ringöffnung verläuft eindeutig und die Färbung verschwindet schnell.

### 3.8.3. Triethylammonium-4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-2-methyl-5-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butansulfonat 40 in Methanol

Das Bisthienylcyclopenten **40** besitzt in Methanol gelöst ein Absorptionsmaximum bei 268 nm (Abb. 3.12 a). Von 310 nm an geht die Bande in eine Schulter über, die bis fast 400 nm reicht. Wird mit 366 nm belichtet, färbt sich die 32.5 µmol/l Lösung blau. Die Absorption des zyklischen Isomers bei 573 nm steigt im photostationären Zustand auf maximal 0.22 cm<sup>-1</sup>. Die strukturlose Bande reicht hinab bis 720 nm. Im UV bringt der Ringschluss Banden mit Maxima bei 371 nm, 356 nm und 303 nm hervor. Wird mit 366 nm angeregt, erscheint die Absorption bei 303 nm zunächst als Schulter und erst im photostationären Zustand, wenn mit 254 nm belichtet wird, als eigenständiges Maximum. Dann ist die Absorption des Bisthienylcyclopentens bei 268 nm nur noch als Schulter erkennbar. Das Absorptionsminimum des zyklischen Isomers bei 244 nm begünstigt einen hohen Umsatz beim Belichten mit der 254 nm Hg-Linie. Im photostationären Zustand steigt die Absorption bei 573 nm bis auf 0.52 cm<sup>-1</sup>. Die Konzentration des zyklischen Photoisomers übersteigt somit das Doppelte des Wertes, der beim Anregen mit 366 nm maximal erreicht wird.

Über alle Spektren hinweg bleiben die Absorptionswerte bei 229 nm und 291 nm nahezu gleich. Die beiden isosbestischen Punkte deuten einen weitgehend einheitlichen Verlauf der Photoreaktion an. Ein farbiges Nebenprodukt entsteht dennoch, wie die bleibende Restfärbung ( $\lambda_{A_{\max}} = 567 \text{ nm}$ ) nach mehrmaligen Hin- und Herschalten zwischen den Photoisomeren zeigt. Der Anteil der Nebenreaktion ist aber so gering, dass der dritte singuläre Wert der aus den Spektren zusammengestellten Matrix schon gut 76 Mal kleiner als der zweite ist (Abb. 3.12 a, Einschub).

Anhand der Teilspektren (Abb. 3.12 b), die zu den drei größten singulären Werten gehören, lässt sich die Wirkung des Lichts auf das photochrome System nachvollziehen: der schwarz dargestellte Anteil kommt einem Mittelwert aller gemessenen Spektren nahe, der rote zeigt, wie der Ringschluss die Absorption verändert. Dementsprechend bestimmt die breite Absorptionsbande des zyklischen Photoisomers den Verlauf im sichtbaren Spektralbereich. Das dritte, blau gezeichnete Teilspektrum ist infolge seines geringen Anteils am Reaktionsgeschehen schon merklich vom Rauschen überlagert. Die größte Absorptionsänderung im Sichtbaren liegt bei größeren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum des zyklischen Photoisomers — die dem Nebenprodukt zugeschriebene maximale Restabsorption nach längerem weißen Belichten hingegen bei kürzeren Wellenlängen. Ein direkter Bezug der Nebenreaktion zum dritten Teilspektrum ist nicht unmittelbar zu erkennen.

Die Anteile der Teilspektren an den gemessenen Spektren zeigt Abb. 3.12 c. Das erste Spektrum stammt von reinem Methanol, der Referenzlösung. Es folgen eines bei der halben und jenes mit der vollen Farbstoffkonzentration, bei der anschließend belichtet wird. Der schwarz gezeichnete Zeitverlauf verharrt über alle Belichtungsabschnitte hinweg praktisch auf einem konstanten Wert. Die dem zweiten singulären Wert zugeordnete rote Kurve zeigt, wie das Belichten Absorption und Photoisomeranteile verändert. Werden die Moleküle mit 254 nm zum Ringschluss angeregt, sinken die roten Punkte wesentlich stärker ab als beim Belichten mit 366 nm. Weißes Licht löst die Ringöffnung aus, in deren Verlauf die rote Kurve ihren Ausgangswert vom dritten Spektrum aber nicht mehr erreicht. Der Endwert liegt nach jedem weißen Belichten etwas niedriger.

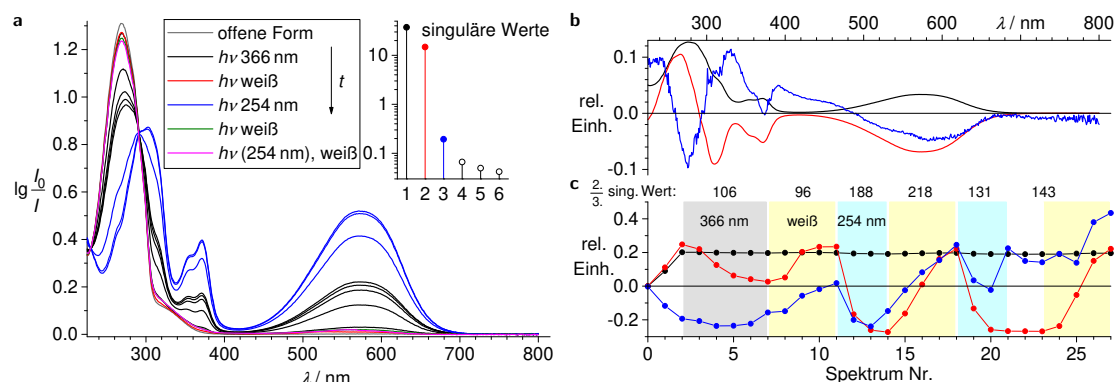


Abb. 3.12.: Photoreaktionen von 32.5  $\mu\text{mol/l}$  Bis-[2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-thienyl]cyclopenten **40** in Methanol (Kation:  $\text{NH}_4^+$ ). (a) im Verlauf der Photozyklisierung mit 366 nm oder 254 nm und nach der Ringöffnung mit weißem Licht gemessene Spektren (in der angegebenen Reihenfolge) mit isosbestischen Punkten bei 229 nm und 291 nm. Einschub: singuläre Werte der Spektrenmatrix. (b) Teilspektren der ersten drei singulären Werte und (c) deren Anteil an den gemessenen Spektren (Punkte). Die Belichtungsperioden sind farbig markiert. Das Verhältnis des zweiten zum dritten singulären Wert für die Matrix aller Spektren eines Intervalle ist über den Belichtungsperioden vermerkt.

Zieht man eine Nebenreaktion als Ursache in Betracht, sollten sich deren Auswirkungen im dritten Zeitverlauf zeigen. Tendenziell steigen die Punkte entlang der blauen Kurve über alle Belichtungsabschnitte hinweg an, fallen aber anfangs jeder UV-Belichtung. Der Anstieg der blauen Kurve setzt wieder ein, sobald die rote flacher verläuft, jeweils schon bevor im Versuch das UV-Licht abgeschaltet wurde.

Weil schon sämtliche Spektren zwei gemeinsame isosbestische Punkte besitzen, lässt sich mit diesem Kriterium nicht entscheiden, ob die Nebenreaktion parallel zum Ringschluss oder der Ringöffnung angeregt wird. Versuchsweise wurden für alle Belichtungsabschnitte singuläre Werte aus den angrenzenden und eingeschlossenen Spektren berechnet. Vergleicht man das Verhältnis zwischen dem zweiten und dritten singulären Wert für die einzelnen Abschnitte, ergibt sich daraus ebenfalls kein eindeutiger Hinweis, welches Licht die Nebenreaktion auslöst (Abb. 3.12 c).

Die Photoisomerisierung des Bis-[5-(1,2,3-triazol-4-yl)-2-thienyl]cyclopentens **40** verläuft in Methanol weitgehend eindeutig. UV-Strahlung von 254 nm ermöglicht einen hohen Umsatz zum zyklischen Photoisomer, ohne dass Nachteile gegenüber langwelligerem UV-Licht erkennbar sind. Dennoch bleibt nach mehreren photochemischen Schaltzyklen eine Restfärbung bestehen. Die Nebenreaktion beeinflusst das Reaktionsgeschehen aber weit weniger als bei den beiden zuvor beschriebenen photochromen Sulfonaten **41** und **49**. Für die weiteren Untersuchungen wird deshalb vorzugsweise **40** verwendet.

Methanol als gutes Lösungsmittel und die niedrige Farbstoffkonzentration senken die Wahrscheinlichkeit von bimolekularen Reaktionen und begünstigen den einheitlichen Verlauf der Photoreaktion. Den Demethylenalkylsulfonaten wird jedoch wesentlich mehr Bisthienylcyclopenten zugesetzt, um die Wirkung der Photoreaktion auf den Komplex zu untersuchen. Zumindest im

hydrophoben Teilvolumen der Demethylieren-Komplexe ist Farbstoffkonzentration deshalb deutlich größer. Zudem grenzen hydrophobe und wässrige Bereich im wasserhaltigen Komplex direkt aneinander. Gleiches gilt für wässrige CTAB-Lösung, die aufgrund ihrer einfacheren Struktur in ersten Messungen als Modellsystem dient.

#### 3.8.4. 4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}]cyclopent-1-en-1-yl)-2-methyl-5-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butansulfonat **40** in wässrigem CTAB

In wässrigen Tensidlösungen lagern sich die hydrophoben Alkylreste bei der Mizellbildung zusammen, so dass die Alkylketten und darin eingelagerte hydrophobe Moleküle lediglich an der Mizelloberfläche mit Wasser in Kontakt kommen. Die Photoreaktion von 7.69 mmol/l Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-2-thienyl}cyclopenten **40** wird zunächst in wässriger 5.14 % Cetyltrimethylammoniumbromid- (CTAB-) Lösung (0.141 mol/l) untersucht, die bei dieser Konzentration hauptsächlich nahezu kugelförmige Mizellen enthält und keine flüssigkristallinen Strukturen ausbildet.

Für die Messung wird die Lösung in einer Flachkapillare mit 0.2 mm optischer Weglänge eingeschmolzen, die auf der Mittelachse in einer wassergefüllten 1 cm Küvette sitzt. Die Frontflächen der Kapillare sind 30° aus der senkrechten Position zum Strahlengang herausgedreht. Eine Blende schirmt bei der Absorptionsmessung Licht ab, das die Küvette außerhalb der Kapillare passieren würde. Der Intensitätsverlust hebt die Absorption der Probenspektren bei sämtlichen Wellenlängen um circa 0.2 gegenüber der als Referenz eingesetzten wassergefüllten Küvette an.

In der Zeit zwischen den Absorptionsmessungen kann die Probe senkrecht zum Messstrahl grün ( $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$ ) oder mit 380 nm belichtet werden. Die UV-Leuchtdiode verteilt eine Strahlungsleistung von ungefähr 4 mW im Halbraum. Dementsprechend verläuft der Ringschluss erheblich langsamer als beim Belichten mit UV-Leuchtstoffröhren.

UV-Licht färbt die anfangs farblose CTAB-Lösung des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** blau. Das Belichten wird einmal pro Minute unterbrochen und ein UV-Vis-Spektrum gemessen. Der photostationäre Zustand war nach vier Stunden Belichtungszeit erreicht. Im Anschluss wurde die Ringöffnung mit grünem Licht angeregt, das die Lösung innerhalb einer Stunde entfärbt.

Die gesammelten Spektren werden in linear unabhängige Zeit- und Spektrenanteile zerlegt. Zwei singuläre Wert (Abb. 3.13 e), die sich deutlich von allen weiteren abheben, sprechen für einen nahezu eindeutigen Reaktionsverlauf. Wie in den Versuchen zuvor beeinflusst die Photochromie insbesondere die Eigenvektoren des zweiten singulären Wertes. Die im Verlauf der UV-Bestrahlung abnehmenden Werte des zweiten Zeitverlaufs (Abb. 3.13 d) lassen sich als Summe von zwei Exponentialfunktionen darstellen. Im Temperaturbereich von 25 °C bis 40 °C (Abb. 3.14 a) klingt der schnellere Teilprozess mit einer Zeitkonstante von 10 min bis 20 min ab — jene des langsameren Anteils liegt zwischen 40 min und 50 min. Bei 35.2 °C sind die gemessenen Abklingzeiten am größten.

Die im Laufe der UV-Bestrahlung aufgenommenen Spektren werden in einen konstanten und zwei exponentiell abnehmende Anteile aufgeteilt (Abb. 3.13 a, b). Damit keine Merkmale der Teilspektren verloren gehen, fließen in die Rechnung Spektren und Zeitverläufe der ersten drei singulären

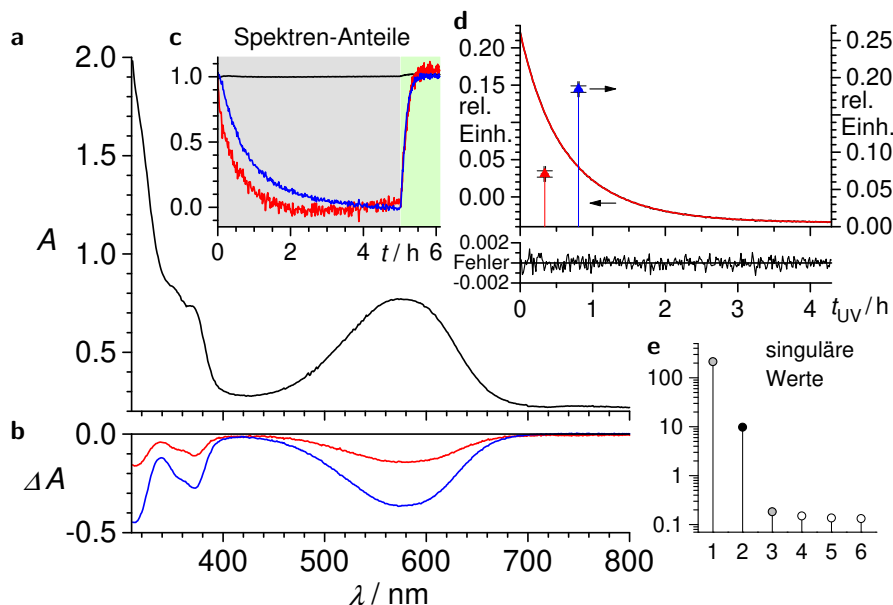


Abb. 3.13.: Photozyklisierung von 7.69 mmol/l Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten **40** in 0.141 mol/l wässriger CTAB-Lösung ( $\lambda_{h\nu} = 380$  nm, 35.2°C). Die Matrix der gesammelten Spektren (nicht dargestellt) wird nach den singulären Werten (e) zerlegt und an den Zeiteigenvektor des 2. singulären Wertes (d, verdeckte schwarze Kurve, linke Achse) eine biexponentielle Funktion (rot) der Belichtungszeit  $t_{UV}$  angepasst. Der Anpassungsfehler ist im Diagramm darunter, die Faktoren beider  $e$ -Funktionen ( $\blacktriangle$ ) sind auf der rechten Achse über den Zeitkonstanten ( $\tau_1 < \tau_2$ ) auf der Zeitachse ( $t_{UV}$ ) aufgetragen. (a) aus den Daten der ersten drei singulären Werte berechnetes konstantes und (b) die Teilspektren für  $e^{-t_{UV}/\tau_1}$  (rot) und  $e^{-t_{UV}/\tau_2}$  (blau), (c) berechnete Anteile der drei Teilspektren beim Belichten mit 380 nm und 520 nm (grau bzw. grün unterlegt).

Werte ein. Im Ergebnis unterscheiden sich die abklingenden Teilspektren auf den ersten Blick lediglich in der Intensität. Tatsächlich sind beide aber linear unabhängig.

In der Annahme, dass die drei für die Photozyklisierung berechneten Teilspektren bereits sämtliche Reaktionen beschreiben, werden deren Anteile für die gesamte Versuchsdauer berechnet (Abb. 3.13c). UV-Licht lässt die den Exponentialfunktionen zugeordneten Spektrenanteile unterschiedlich schnell absinken. Nach längerem Belichten gehen die Werte jedoch nicht wie erwartet auf Null zurück, sondern fallen oder steigen allmählich, bis das UV-Licht abgeschaltet wird. Der dadurch entstandene Abstand zwischen beiden Kurven bleibt auch im grünen Belichtungsabschnitt erhalten, während beide Spektrenanteile gleichmäßig ansteigen. Anders als die Photozyklisierung verläuft die Ringöffnung mit einheitlicher Geschwindigkeit. Einfach anpassen lässt sich der Kurvenverlauf dennoch nicht, der Umsatz steigt anfangs nahezu linear und folgt erst gegen Ende der Ringöffnung einer Exponentialfunktion.

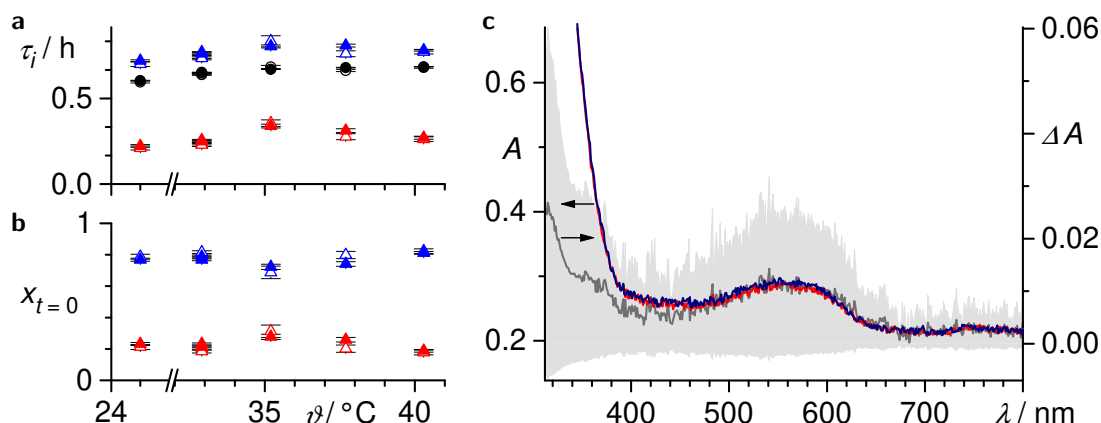


Abb. 3.14.: (a) Zeitkonstanten ( $\tau_1$   $\blacktriangle$ ,  $\tau_2$   $\blacktriangle$ ) und mittlere Umsatzdauer ( $\bullet$ ) der Photozyklisierung von **40** in 0.141 mol/l wässriger CTAB-Lösung, (b) die Anteile beider Prozesse am Umsatz als Funktion der Temperatur. Offene Symbole (meist verdeckt) zeigen die Anpassungsergebnisse, wenn ein zeitproportionaler Term in die Rechnung eingeht. Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung ( $\sigma$ ). (c) Die Spektren einer mehrfach belichteten Probe (linke Achse) vor der erneuten Photozyklisierung (rot, teilweise verdeckt) und nach der Ringöffnung (blau) bei 40.3°C werden mit dem in 4:17 h UV-Belichtungszeit ( $\lambda_{h\nu} = 380$  nm) neu hinzugekommenen Spektranteil des linearen Prozesses (rechte Achse, grau, hellgrau das  $1\sigma$ -Intervall) zur Deckung gebracht.

Die Drift der für den Ringschluss berechneten Spektranteile deutet auf eine bisher nicht beachtete Nebenreaktion hin, deren Anteil bisher den dominierenden Prozessen zugeschlagen wird. Das kinetische Modell wird deshalb um einen zur Belichtungszeit proportionalen Parameter ergänzt. Dessen angepasster Wert überschreitet die Standardabweichung kaum. Das dem linearen Anstieg zugeordnete Teilspektrum (Abb. 3.14 c) versinkt dementsprechend im Fehler, ähnelt aber dem Spektrum einer häufig belichteten Probe nach vollständiger Ringöffnung. Alle gemessenen Spektren setzen sich im erweiterten kinetischen Modell aus den vier Teilspektren zusammen, die der Konstante, den beiden Exponentialfunktionen ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) und dem hinzugekommenen zeitproportionalen Anstieg zugeordnet sind. Zerlegt man sämtliche Spektren in zeitabhängige Anteile der vier Teilspektren, verschwindet die Drift der  $\tau_1$  und  $\tau_2$  zugeordneten Zeitverläufe bei langen Belichtungszeiten nahezu vollständig, wie man es für abklingende Exponentialfunktionen erwartet. Die starke Streuung des zeitproportionalen Teilspektrums hat jedoch zur Folge, dass die berechneten Zeitverläufe für den linearen und den schnelleren Prozess erster Ordnung ( $\tau_1$ ) stark schwanken. Ansonsten verändert das erweiterte Modell die Werte der angepassten Parameter kaum.

Die Photozyklisierung des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** in wässriger CTAB-Lösung läuft nach erster Ordnung aber mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Die größten Zeitkonstanten für beide Prozesse wurden bei 35.2°C gemessen. Zwischen 25°C und 40°C verändern sich diese Werte jedoch nur in geringem Umfang. Innerhalb der für einen vollständigen

Ringschluss notwendigen Belichtungszeit deutet sich eine Nebenreaktion an. Die Ringöffnung mit grünem Licht läuft mit einheitlicher Geschwindigkeit ab.

Rückschlüsse, ob die beobachteten Prozesse in den CTAB-Mizellen oder in der wässrigen Phase ablaufen, gestatten Messungen alleine an der CTAB-Lösung noch nicht. Die Photoreaktion von **40** wird deshalb zusätzlich in Wasser untersucht, um diese Frage zu entscheiden.

### 3.8.5. Triethylammonium-4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-2-methyl-5-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butansulfonat **40** in Wasser

9.80 mmol/l vom Triethylammoniumsalz des Farbstoffsulfonats **40** werden in Wasser gelöst und in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare eingeschmolzen. Der Versuchsaufbau gleicht jenem für die Photoreaktion in der CTAB-Lösung. Wird das in Wasser gelöste Bis-(5-triazolylthienyl)-cyclopenten **40** mit 380 nm zum Ringschluss angeregt, färbt sich die Lösung ebenfalls blau. Nach ungefähr 3.5 h Belichtungszeit ist der photostationäre Zustand bei 30 °C erreicht und die Absorption bei 579 nm maximal. Grünes Licht von 520 nm entfärbt die Lösung in etwa einer Stunde.

Beim der Zerlegen der Spektrenmatrix in linear unabhängige Anteile (vgl. Kap. 7.2, S. 119) fällt auf, dass der dritte singuläre Wert (Abb. 3.15 g) etwas größer als bei der Reaktion in der CTAB-Lösung (Abb. 3.13 e) ist. Wie zuvor beeinflusst die Photoreaktion maßgeblich die Eigenvektoren des zweiten singulären Wertes. Innerhalb der Messzeit von drei bis vier Stunden lässt sich der zweite Zeitverlauf als Summe einer Konstanten und von zwei Exponentialfunktionen beschreiben (Abb. 3.15 d). Der Anpassungsfehler (Abb. 3.15 e) streut dabei jedoch nicht gleichmäßig um Null, sondern korreliert über längere Perioden.

Die charakteristische Absorptionsbande des zyklischen Isomers im Sichtbaren prägt das konstante, sowie das langsam abklingende Teilspektrum (Abb. 3.15 a, b). Schwer einordnen lässt sich das Spektrum der schnelleren Reaktion. Zudem klingen die berechneten Anteile der Teilreaktionen an den gemessenen Spektren (Abb. 3.15 h) nicht wie erwartet auf Null ab, sondern nähern sich unter UV-Licht eher linearen Verläufen an.

Bezieht man eine Nebenreaktion in die Rechnung ein, die gleichmäßig abläuft, wenn mit 380 nm angeregt wird, entspricht das Ergebnis eher dem angenommenen Reaktionsverlauf (Abb. 3.15 i). Für beide Reaktionen erster Ordnung sinkt der Spektrenanteil unter UV-Licht tatsächlich auf Null. Das Teilspektrum des schnellen Prozesses (Abb. 3.15 c, rot) gleicht dem Differenzspektrum der Photozyklisierung. Die für den Ringschluss charakteristischen Banden erscheinen auch im zweiten abklingenden Teilspektrum (blaue Kurve), jedoch kommt eine langwellige Absorption hinzu, die im konstanten Teilspektrum ebenfalls auftritt und bis 800 nm reicht.

Die Nebenreaktion selbst bringt eine Absorptionsbande zwischen 500 nm und 800 nm hervor, die proportional zur UV-Belichtungszeit anwächst und der Restfärbung einer Probe nach längerem weißen Belichten ähnelt. Für eine zuverlässige Beschreibung dieses Teilspektrums war die Messzeit bei 30 °C aber zu kurz.

Bei 40.3 °C ist der lineare Anstieg nach neunstündiger UV-Anregung mit 380 nm am Ende des zweiten Zeitverlauf deutlich sichtbar (Abb. 3.16 d). Die Nebenreaktion erzeugt eine breite unstrukturierte Absorption (Abb. 3.16 b, grau), deren Maximum bei 692 nm liegt und die hinab bis 900 nm reicht. Hinzukommt eine schmalere Bande um 398 nm. Im Bereich von 551 nm be-

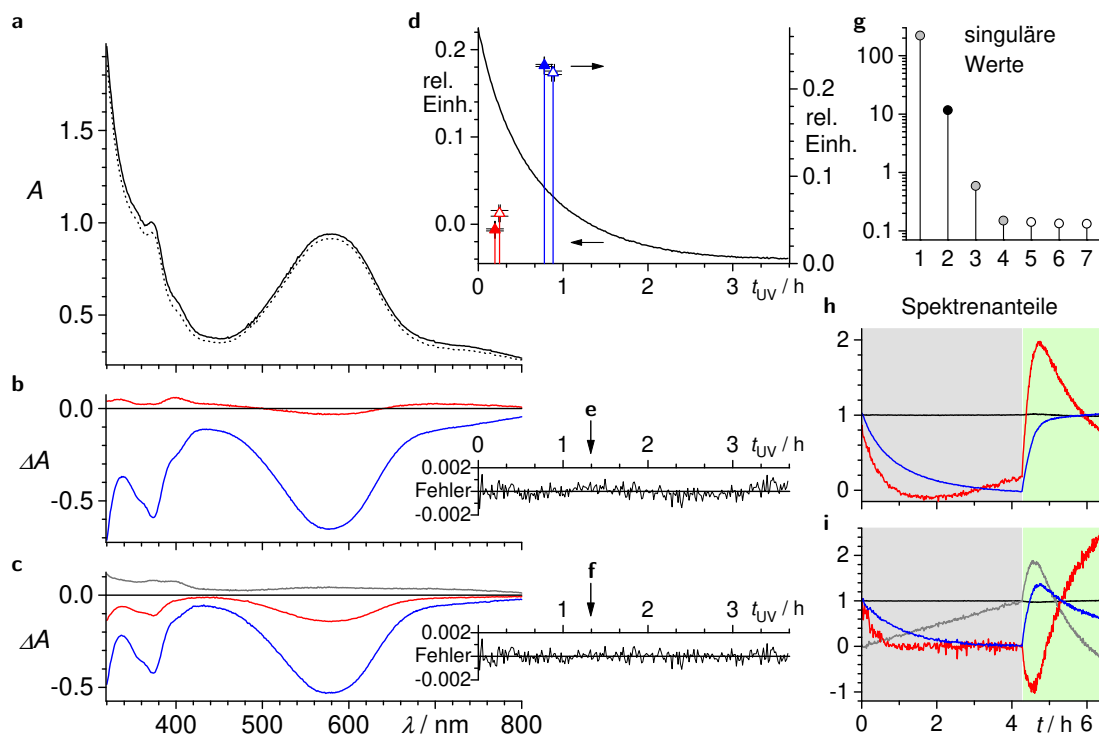


Abb. 3.15.: Photoreaktion ( $\lambda_{h\nu} \approx 380$  nm) von 9.80 mmol/l Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten **40** als  $\text{NH}_4^+$ -Salz in Wasser bei 29.9 °C. Die Spektrenmatrix wird nach den singulären Werten (g) zerlegt und an den 2. Zeitverlauf (d, schwarze Kurve, linke Achse) die Summe  $a_0 + a_1 t_{UV} + b_1 e^{-t_{UV}/\tau_1} + b_2 e^{-t_{UV}/\tau_2}$  angepasst (nicht dargestellt); rechte Achse:  $b_1$  (rot),  $b_2$  (blau) sind über  $\tau_1 < \tau_2$  auf der  $t_{UV}$ -Achse ( $\blacktriangle a_1 = 0$ ,  $\Delta a_1 \neq 0$ ) mit den einfachen Standardabweichungen aufgetragen, darunter die Anpassungsfehler für  $a_1 = 0$  (e) und  $a_1 \neq 0$  (f). (a) aus den Daten der ersten vier singulären Werte berechnetes konstantes Teilspektrum ( $a_1 = 0$ : durchgezogen,  $a_1 \neq 0$ : gepunktet), darunter die mit  $\tau_1$  (rot) und  $\tau_2$  (blau) abklingenden Teilspektren für  $a_1 = 0$  (b) und  $a_1 \neq 0$  (c, grau: linear wachsender Anteil). (h, i) berechnete Anteile der Teilspektren aus (a–c) an den im Versuchverlauf gemessenen Spektren, im grau unterlegten Teil wurde mit 380 nm, im grünen Abschnitt mit 520 nm belichtet (h:  $a_1 = 0$ , i:  $a_1 \neq 0$ ).

einflusst das Nebenprodukt die Absorption kaum. Die schnellere Reaktion (rote Kurve) verändert das Spektrum in gleicher Weise wie bei 30 °C oder dem Ringschluss in verdünnten Bis-(5-triazolythienyl)cyclopenten-Lösungen. Der langsam absinkende Spektrenanteil (blau) wirkt wie eine Kombination der beiden vorgenannten Spektren.

Eine lange UV-belichtete Probe erscheint durch die beiden breiten Absorptionsbanden bei 579 nm und 692 nm fast dunkelgrau. Die für die Blaufärbung ursächliche Bande gewinnt unter UV-Bestrahlung schneller an Intensität als die langwellige Zusatzabsorption und verschwindet bei grüner



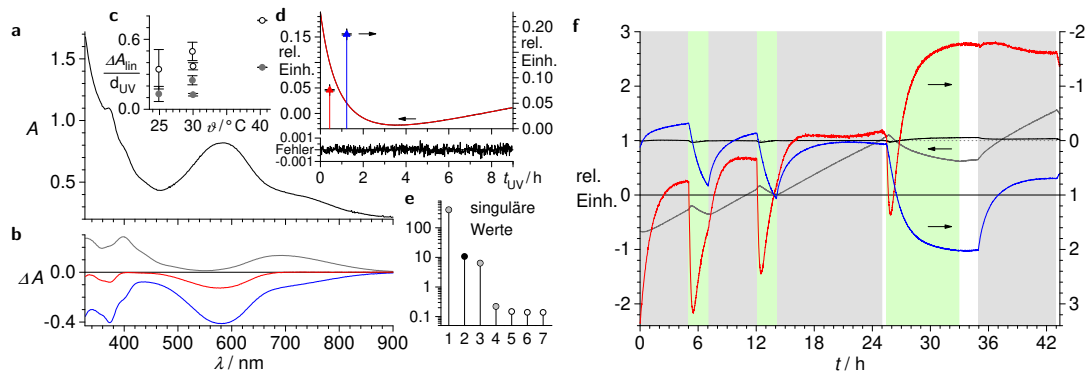


Abb. 3.16.: Photozyklisierung von **40** ( $\lambda_{h\nu} \approx 380\text{nm}$ , graue Bereiche in f) und Ringöffnung ( $\lambda_{h\nu} \approx 520\text{nm}$ , grüne Bereiche) bei  $40.3^\circ\text{C}$  in Wasser. Die Photoreaktion wird von 14 h–25 h wie in Abb. 3.15 beschrieben ausgewertet ( $a_1 \neq 0$ ); (e) singuläre Werte, (d) 2. Zeitverlauf (schwarz, verdeckt) mit der angepassten Funktion (rot) und den Anteilen beider Zeitkonstanten  $\tau_1 < \tau_2$ , darunter der Anpassungsfehler; (a) aus den Daten der ersten vier singulären Werte berechnetes konstantes Teilspektrum (schwarz), (b) die Teilspektren der Nebenreaktion (grau) und für  $e^{-t_{UV}/\tau_1}$  (rot),  $e^{-t_{UV}/\tau_2}$  (blau); (c) von der Nebenreaktion ausgelöster Absorptionsanstieg pro Belichtungstag ( $\lambda_{h\nu} \approx 380\text{nm}$ ) bei 398 nm (○) und 692 nm (●) mit einfacher Standardabweichung. (f) Anteile der Spektren aus (a) und (b) an allen im Versuch gemessenen Spektren, konstantes Spektrum und Nebenreaktion (linke Achse), abklingende Spektren (invertierte rechte Achse). Der Anstieg aller Kurven läuft parallel zur sichtbaren Absorption.

Beleuchtung auch zügiger. In der Folge erscheint die Lösung dunkelgrün. Wird lange bei 520 nm belichtet, nimmt auch die langwellige Absorption wieder ab, obwohl das Nebenprodukt vergleichsweise wenig Licht der Bestrahlungswellenlänge absorbiert. Beide photochromen Reaktionen sind also in gewissen Grenzen umkehrbar.

Die langsame Nebenreaktion beeinflusst die angepassten Zeitkonstanten für die Photoreaktion des Bis-(5-triazolylthienyl)cyclopentens **40** in Wasser merklich (Abb. 3.15 d). Zuverlässige Werte lassen sich nur nach langen Belichtungszeiten ( $t_{UV} \gg 4\text{h}$ ) bestimmen. Trotz der zumeist kurzen Anregungsdauer von unter vier Stunden, wird die Nebenreaktion bei allen Messtemperaturen berücksichtigt, wenn kinetische Parameter bestimmt werden. Der Anstieg des linearen Anteils am zweiten Zeitverlauf beschreibt die Geschwindigkeit der Nebenreaktion nicht vollständig, da auch Zeiteigenvektoren anderer singulärer Werte noch wesentliche lineare Beiträge liefern. Das Teilspektrum der Nebenreaktion vereint jedoch all diese Komponenten. Die Absorption an den Maxima bei 398 nm und 692 nm (Abb. 3.16 c) wächst unter UV-Licht mit zunehmender Temperatur schneller. Bei  $35^\circ\text{C}$  liegen die Mittelwerte etwas oberhalb des Absorptionsanstiegs bei  $40.3^\circ\text{C}$ , sind wegen der sehr großen Unsicherheit aber nicht eingezeichnet.

Die Photozyklisierung des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** läuft auch in Wasser mit zwei Geschwindigkeiten nach Zeitgesetzen erster Ordnung ab. Eine Nebenreaktion begleitet den Ringschluss und bringt eine langwellige, breite und unstrukturierte Absorptionsbande mit einem

Maximum bei 692 nm hervor. Wird die Ringöffnung des zyklischen Farbstoffisomers mit grünem Licht angeregt, geht auch die langwellige Absorption zurück.

**3.8.6. 4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-2-methyl-5-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butansulfonat 40 in [3,10]-Demethylnonylsulfonat 49**

Belichtet wird ein [3,10]-Demethylnonylsulfonat 49, worin das Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-triazol-4-yl]-thienyl}cyclopenten 40 1.25 %<sub>N</sub> des Stickstoffs im Demethylnon als Gegenionen beansprucht. Der Komplex wurde aus 40, dem [3,10]-Polyamin und Nonylsulfonsäure hergestellt, wie im Kap. 3.9 (S. 52) beschrieben, hatte Wasser über 3 mol/kg Kochsalzlösung bei Raumtemperatur und 89.4 % Luftfeuchtigkeit aufgenommen und wurde anschließend in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare eingeschmolzen. Der Versuchsaufbau entspricht jenem, mit dem zuvor auch die Photoreaktion an den Farbstofflösungen in Flachkapillaren untersucht wurde.

UV-Licht von 380 nm färbt die Probe blau. Die maximale Farbintensität wird bei 4 mW Strahlungsleistung erst nach neun bis zwölf Stunden Belichtungszeit erreicht. Die Matrix der in dieser Zeit gesammelten Spektren besitzt drei singuläre Werte (Abb. 3.17 d, h, vgl. Kap. 7.2 S. 119), die sich vom Rauschen abheben. Wie in den Versuchen zuvor beeinflusst die Photoreaktion insbesondere die Eigenvektoren des zweiten singulären Wertes. Bei der Photozyklisierung im Komplex lässt sich der zweite Zeitverlauf (Abb. 3.17 g) anders als in Lösung erst mit drei Exponential- und einer linearen Funktion gut beschreiben. Die beiden kürzeren Zeitkonstanten liegen mit 9 min – 20 min bzw. 0.5 h – 1 h im selben Bereich wie für Farbstofflösungen. Der zusätzliche Prozess erster Ordnung weist im Komplex eine Zeitkonstante von 2 h bis 3.5 h auf.

Auch bei 20 °C genügen drei Prozesse erster und ein Zeitgesetz nullter Ordnung, um den Ablauf der Photoreaktion nachzuvollziehen. Wird eine vierte Exponentialfunktion in die Rechnung einbezogen, sinkt der Anpassungsfehler in den ersten Minuten des Belichtens. Der geringe Anteil der vierten *e*-Funktion von 2.3 % klingt bei 20 °C mit einer Zeitkonstante von (204 ± 60) s ab. Bei allen anderen Temperaturen stört die vierte Exponentialfunktion beim Anpassen der Messdaten eher.

Die Photozyklisierung verändert das Spektrum unabhängig von der Geschwindigkeit auf ähnliche Weise (Abb. 3.17 b, f). Neben der für die Photochromie des Bis-(5-triazolythienyl)cyclopentens 40 charakteristischen Absorption im Sichtbaren wächst mit zunehmender Belichtungszeit auch eine Bande um 373 nm. Das Maximum der sichtbaren Absorption liegt zwischen 576 nm und 581 nm. Abgesehen von der Intensität unterscheiden sich die drei Teilspektren kaum. Unterhalb von 30 °C ist der Anteil der beiden langsameren Prozesse etwa gleich groß (Abb. 3.17 b, 3.18 b). Die schnellere Reaktion setzt nur etwa halb soviel Farbstoff um. Oberhalb von 35 °C gewinnt der nur im Komplex beobachtete langsame Ringschluss an Einfluss (Abb. 3.17 f, 3.18 b).

Die Nebenreaktion wird wiederum durch einen Prozess nullter Ordnung beschrieben, der mit konstanter Geschwindigkeit abläuft, solange der Farbstoff mit UV-Licht angeregt wird. Meist ähneln die dafür berechneten Spektren (Abb. 3.18 c) mit einem Absorptionsmaximum zwischen 529 nm und 545 nm jenem der Nebenreaktion in der CTAB-Lösung (Abb. 3.14 c, S. 46). Im Komplex deutet sich eine leichte Struktur der Bande an. Die für 37.6 °C und 40.2 °C berechneten Teilspektren gleichen einander, unterscheiden sich aber von jenen der Nebenreaktion bei anderen Temperaturen. Abb. 3.18 c zeigt eine typische Auswahl dieser Spektren. Die Unsicherheit ist bei

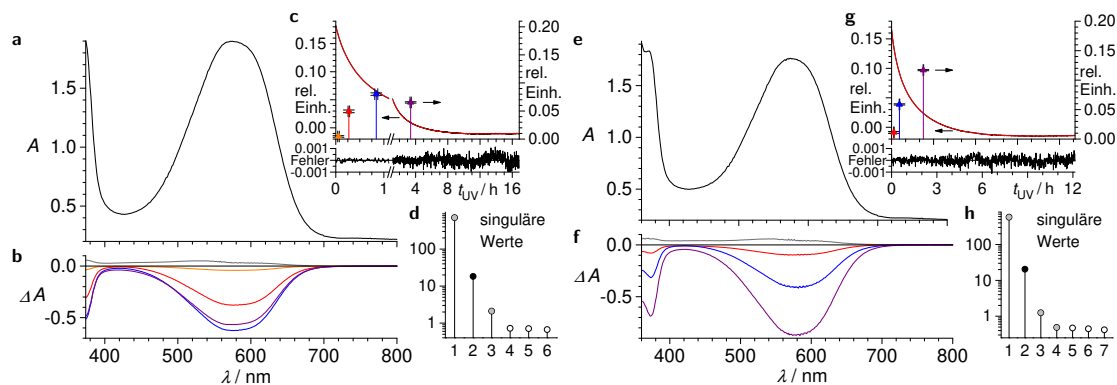


Abb. 3.17.: Photozyklisierung ( $\lambda_{h\nu} \approx 380$  nm,  $P_{h\nu} < 4$  mW) von 1.25 %<sub>N</sub> **40** in [3,10]-Demethylnonnonylsulfonat **49** bei 89.4 % rel. Luftfeuchtigkeit und 20.0 °C (a–d) bzw. 40.3 °C (e–h). Analog zu Abb. 3.15 werden die Spektrenmatrizen nach den singulären Werten (d, h) zerlegt und an den 2. Zeitverlauf wird eine Summe  $a_0 + a_1 t_{UV} + \sum_{i=1}^n b_i e^{-t_{UV}/\tau_i}$  angepasst (c  $n = 4$ , g  $n = 3$ ). Die  $t_{UV}$ -Achse ist in (c) für  $t_{UV} < 1$  h gestreckt, darüber sind der 2. Zeitverlauf (schwarz, verdeckt, linke Achse) mit der angepassten Funktion (rot) und die  $b_i$  (Kennfarbe, rechte Achse) mit der einfachen Standardabweichung aufgetragen, der Anpassungsfehler im Diagramm darunter; (a, e) konstanter Anteil der gemessenen Spektren, (b, f) den  $\tau_i$  und der Nebenreaktion (grau) zugeordnete Spektrenanteile.

den nicht dargestellten Temperaturen zum Teil deutlich größer. Ein langwellige Absorption wie beim Belichten des Bis-(5-triazolylthienyl)cyclopentens **40** in Wasser spielt für die Photoreaktion im Komplex hingegen keine Rolle.

Die Nebenreaktion entzieht dem photochemischen Schaltzyklus allmählich etwas Farbstoff. Wird im ersten Versuch bei 15.1 °C mit 380 nm belichtet, steigt die Absorption im Sichtbaren am Maximum noch über zwei. Messwerte bei den entsprechenden Wellenlängen werden in der Auswertung aussortiert. Die für 15.1 °C berechneten Spektren haben deshalb Lücken von 366 nm – 375 nm und 560 nm – 590 nm. Absorptionswerte bei 580 nm (Abb. 3.18 b) wurden im Bereich des Maximums durch Ausgleichsparabel geglättet und sind für 15.1 °C interpoliert. Bei 20 °C gibt es nur noch eine Lücke von 368 nm bis 373 nm und in den folgenden Experimenten bleibt die Absorption für größere Wellenlängen als 360 nm unterhalb der Ausschlussgrenze.

Die Photozyklisierung des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** läuft im [3,10]-Demethylnonnonylsulfonat **49** ähnlich wie in der CTAB-Lösung ab. Jedoch sind am Ringschluss drei Prozesse, statt zwei in der Tensidlösung, mit deutlich unterschiedlichen Abklingzeiten  $\tau_i$  beteiligt. Oberhalb von 30 °C steigt der Anteil der langsamsten Reaktion ( $\tau_3$ ) merklich an. Die Nebenreaktion verbraucht wie in der Tensidlösung nur einen geringen Anteil des Bisthienylcyclopentens und bringt im Gegensatz zum ausschließlich in Wasser gelösten Farbstoff keine Absorption im nahen Infrarot hervor.

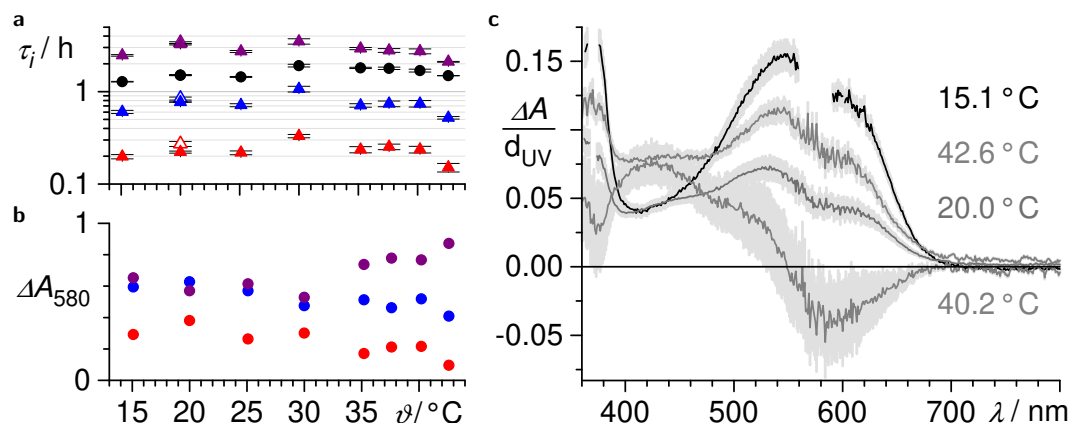


Abb. 3.18.: (a) Zeitkonstanten der Photozyklisierung ( $\tau_1$   $\blacktriangle$ ,  $\tau_2$   $\blacktriangle$ ,  $\tau_3$   $\blacktriangle$ ) und mittlere Umsatzdauer ( $\bullet$ ) und deren einfachen Standardabweichung ( $\sigma$ ) für 1.25 %<sub>N</sub> **40** in [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4**<sub>9</sub> ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.894$ ) beim Belichten mit 380 nm ( $P_{h\nu} < 4 \text{ mW}$ ), offene Symbole Anpassung mit zusätzlichem  $\tau_0$  (nicht dargestellt) bei 20 °C und (b) Anteile der  $\tau_i$  am Absorptionsanstieg  $\Delta A$  bei 580 nm vom offenen Isomer **40** bis zum photostationären Zustand als Funktion der Temperatur  $\vartheta$ . (c) Absorptionsänderung durch die Nebenreaktion pro Belichtungstag  $d_{\text{UV}}$  für ausgewählte Temperaturen, das 1 $\sigma$ -Intervall der Spektren ist grau unterlegt.

### 3.9. Herstellung farbstoffhaltiger Demethylenonalkylsulfonat-Komplexe

Das freie Polyamin wird in Methanol gelöst und die vorgesehene Menge des Triethylammoniumfarbstoffalkylsulfonats zugesetzt. Die so hergestellte Lösung enthält in der Regel nur einige Mol-Prozent Sulfonatgruppen bezogen auf den basischen Stickstoff im Polymer, der in großem Überschuss vorliegt. Das Triethylamin entweicht beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als flüchtige Base. Die Sulfonsäureprotonen gehen dabei vollständig auf das Polyamin über. Alle untersuchten Bithienylcyclopentene tragen zwei Alkylsulfonsäureseitenketten und jedes Farbstoffmolekül bindet zwei Ammoniumgruppen. Der Anteil dieser vom Farbstoff protonierten Gruppen am gesamten Stickstoff des Polymers wird als Maß für den Farbstoffgehalt angegeben.

Das teilweise protonierte chromophorhaltige Polyamin wird erneut in Methanol gelöst und mit der Alkylsulfonsäure bis fast pH 6 titriert. Die Titration endet vor dem Äquivalenzpunkt, damit beim Trocknen der pH-Wert im Komplex nicht unkontrolliert weiter absinkt und keine überschüssige Säure den Farbstoff zerstört.

Die Frage, ob die Photoisomerisierung von im Komplex eingelagerten Bithienylcyclopenten die Klärtemperatur der Demethylenonalkylsulfonate verändert, setzt voraus, dass alle weiteren Parameter, die den Phasenübergang beeinflussen, konstant gehalten werden. Bei reinen Demethylenonalkylsulfonaten hängt der Temperaturbereich, in dem die doppelbrechende und optisch isotrope Phase nebeneinander vorliegen, empfindlich vom Wassergehalt ab, der aber gut reproduzierbar mittels der relativen Luftfeuchtigkeit in der Gasphase über wässrigen Kochsalzlösungen eingestellt werden kann. Auch die farbstoffhaltigen Proben nehmen Wasser deshalb über die Gasphase auf, bis das Dampfdruckgleichgewicht bei Raumtemperatur erreicht ist. Nach der Wasser-

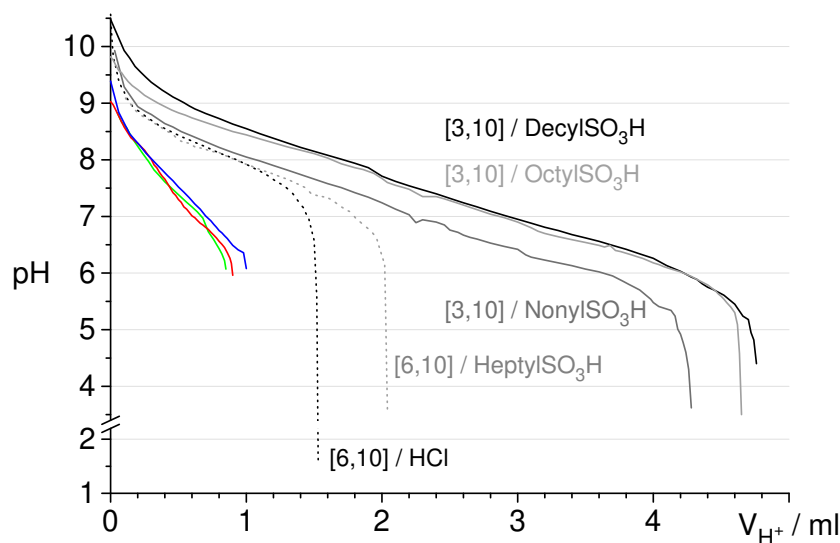


Abb. 3.19.: Titration der [3,10]- **4** und [6,10]-Polyamine **5** (durchgehende bzw. gestrichelt Kurven) mit Alkylsulfonsäuren in Methanol bzw. mit wässriger Salzsäure ( $0.2 \text{ mol/l} \leq c_{\text{H}^+} \leq 0.25 \text{ mol/l}$ ), farbig dargestellt sind die Titrations von [3,10]-Polyamin **4**, dem vorher  $7.5\%_{\text{N}}$  **49** (rot, mit Nonylsulfonsäure) und  $1.2\%_{\text{N}}$  **40** (blau) oder  $2.5\%_{\text{N}}$   $\text{Cu}^{2+}/\text{N}$  als Decylsulfonat (grün) zugesetzt wurden (beide mit Decylsulfonsäure).

aufnahme werden die Demethylienalkylsulfonate in Flachkapillaren eingeschmolzen, damit der Wasseranteil im Komplex übereinstimmt, wenn die Klärtemperatur vor und nach dem Belichten gemessen wird.

### 3.10. Phasenübergang und Klärtemperatur photochromer Demethylienalkylsulfonate

#### 3.10.1. Direkte Beobachtung

In den ersten Versuchen wird der Übergang zwischen doppelbrechender und optisch isotroper Phase zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern beobachtet. Verändern ein Bithienylcyclopenten und dessen Photoisomer den Klärpunkt eines Demethylienalkylsulfonates in unterschiedlichem Maße, sollte beim allmählichen Erwärmen einer strukturiert belichteten Probe ein Hell-Dunkel-Kontrast das farbige Belichtungsmuster nachzeichnen, sobald die niedrigere der beiden Klärtemperaturen überschritten ist.

Eine Probe [3,10]-Demethylienennonylsulfonat **49**, in der das zugesetzte Bis-[5-(10-sulfonato-decyl)thienyl]cyclopenten **49**  $7.5\%_{\text{N}}$  der Stickstoffatome im Polymer beansprucht, wird über  $5.0 \text{ mol/kg}$  NaCl-Lösung hydratisiert, anschließend in eine Flachkapillare eingeschmolzen und durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt. An den belichteten Stellen entsteht das rot gefärbte Photoisomer **49<sub>c</sub>** (Abb. 3.20 a). Wird die Flachkapillare mit  $0.33 \text{ K/min}$  erwärmt, wachsen die dunklen Bereiche der optisch isotropen Phase innerhalb der gesamten Probe. Unterschie-

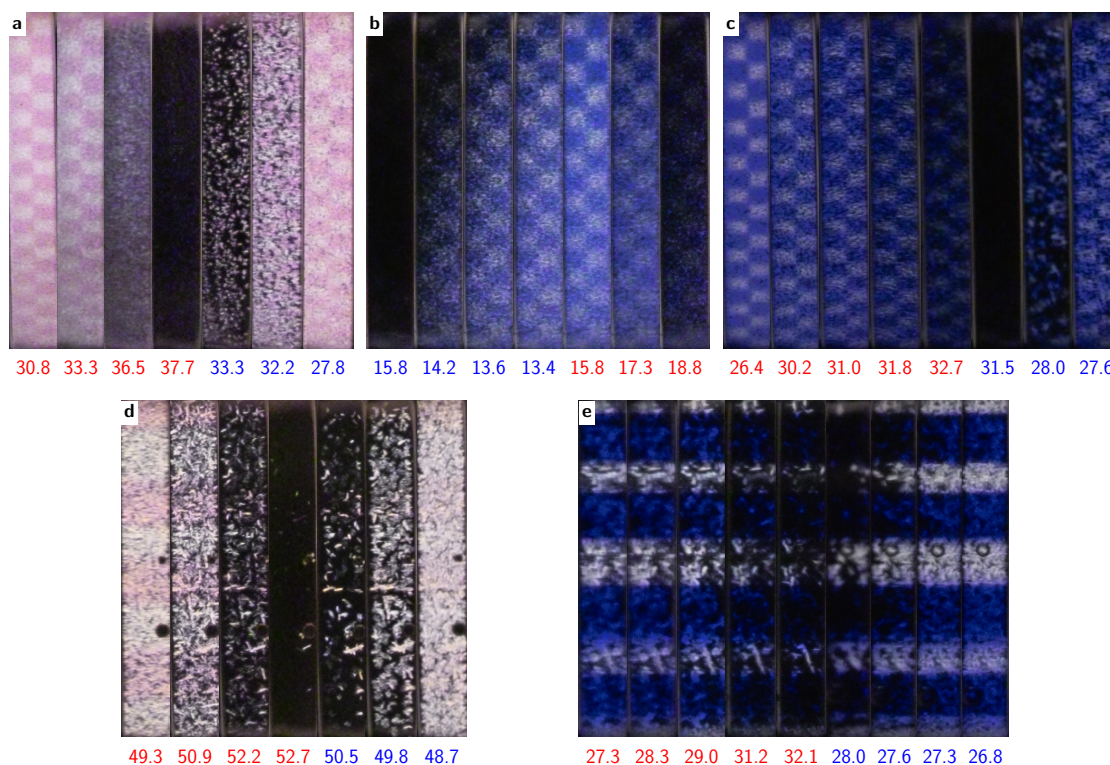


Abb. 3.20.: Der Phasenübergang hexagonal/isotrop in 0.2 mm dicken [3,10]-Demethylnonylsulfonat-Schichten **4**<sub>9</sub>, die Bisthiencylcyclopentensulfonate enthalten, als Hell-Dunkel-Kontrast zwischen senkrecht gekreuzten Polfiltern. Die 2 mm breiten Flachkapillaren wurden nach der Wasseraufnahme abgeschmolzen und in Teilen UV-belichtet. Unter den Bildern ist die Temperatur  $\vartheta$  in °C beim Heizen (rot) und Abkühlen (blau) vermerkt. (a) 7.5 %<sub>N</sub> **49**  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ , (b, c) 1.25 %<sub>N</sub> **40**  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$  bzw.  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.851$ , (d) 1.25 %<sub>N</sub> **41**  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.966$ , (e) 6.9 %<sub>N</sub> **40**  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ .

de zwischen belichteten und unbelichteten Zonen zeigen sich nicht. Auch beim Abkühlen aus dem gänzlich isotropen Zustand mit 0.2 K/min entsteht die anisotrope Phase in keinem Bereich bevorzugt.

Der Versuch wird mit [3,10]-Demethylnonylsulfonat **4**<sub>9</sub> wiederholt, das 1.25 %<sub>N</sub> Bis{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thienyl}cyclopenten **40** oder 1.37 %<sub>N</sub> des Isomers **41** enthält, worin die Thienylreste in 2-Stellung Triazolygruppen tragen. Die zyklischen Photoisomere färben den Komplex blau bzw. rot (Abb. 3.20 b–d). Im Verlauf des Phasenübergangs unterscheiden sich die gefärbten Zonen weder beim Erwärmen noch beim Abkühlen von den weißen Bereichen, in denen das zyklische Photoisomer **41**<sub>c</sub> fehlt. Die Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten gleichen jenen des ersten Versuchs, nur die wasserärmere blaue Probe wurde oberhalb von 17 °C langsamer mit nur 0.075 K/min erwärmt.

Die rote Färbung vom Photoisomer **41**<sub>c</sub> des 2-triazolyl-substituierten Bisthiencylcyclopentens **41** verblasst verglichen mit den beiden anderen Farbstoffen sehr schnell, obwohl diese Probe nur während der Aufnahmen weißem Licht ausgesetzt war, alle anderen Komplexe hingegen über die

gesamte Versuchsdauer. Die Klärtemperaturen der beiden Proben, die 1.25 %<sub>N</sub> Bis-(5-triazolylthienyl)cyclopenten **40** enthalten, unterscheiden sich um mehr als 10 K, was den große Einfluss des Wassers unterstreicht.

Enthält das [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **49** 6.9 %<sub>N</sub> des 5-triazolsubstituierten Farbstoffs **40** sind die UV-belichteten Abschnitte tief blau gefärbt (Abb. 3.20 e). Im Verlauf des Phasenübergangs oberhalb von 30 °C erscheinen diese blauen Bereiche relativ dunkel. Das Weiß unbelichteter Abschnitte wirkt auf den ersten Blick etwas heller. In Anbetracht der geringeren Empfindlichkeit des Auges für blaues Licht, ist diese Beobachtung alleine kein belastbarer Hinweis darauf, dass die Photozyklisierung den Phasenübergang zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Die Klärtemperaturen der [3,10]-Demethylionennonylsulfonate **49**, die Bisthienylcyclopentene und deren Photoisomere enthalten, sind niedriger als jene des reinen Komplexes bei gleichem Wassergehalt. Doppelbrechende und isotrope Phasen liegen ebenfalls in einem 2-Phasengebiet über mehrere Kelvin nebeneinander vor. Beim Abkühlen der isotropen Proben entsteht der Flüssigkristall erst deutlich unterhalb des Klärpunktes. Insoweit verhalten sich die farbstoffhaltigen Proben ähnlich wie der reine Komplex. Photochemisch erzeugte Konzentrationsunterschiede der Farbstoffisomere bleiben auch in der isotropen Phase erhalten, sofern das farbige Isomer dem Licht standhält. Die Photoisomersierung von in [3,10]-Demethylionennonylsulfonaten **49** eingelagerten Bisthienylcyclopenten verändert die Klärtemperatur der Komplexe, wenn überhaupt, nur in so geringem Maße, dass sich der Effekt im 2-Phasengebiet kaum beobachten lässt.

### 3.10.2. Klärpunktmessungen in Flachkapillaren

Die Phasenübergangstemperaturen der farbstoffhaltigen Demethylionenalkylsulfonate werden zunächst ähnlich wie jene der reinen Komplexe zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern gemessen. Der in eine Flachkapillare eingeschmolzene wasserhaltige Komplex wird in der Probenkammer von einem Wasserbad temperiert (Abb. 7.1 b S. 117). Die Temperatur wird unmittelbar neben der Kapillare in jener Höhe gemessen, in welcher der Strahl des Messlichts im Winkel von 60° auf die Frontfläche der Flachkapillare trifft. Die Austrittsfläche des Strahls kann während einer Messung zusätzlich belichtet werden. Licht, das die Photoreaktion anregt, verläuft senkrecht zum Messstrahl und trifft im Winkel von 30° auf die Flachkapillare. Der Einfallswinkel halbiert dabei die Intensität bezogen auf die bestrahlte Fläche.

Eine Probe wird mit 5 K/h erwärmt, bis das Ausgangssignal der Photodiode nicht mehr fällt und bei einer Spannung von ungefähr -3 mV verharret. Nachdem diese Temperatur zumindest um 0.5 K überschritten ist, wird der nun vollständig isotrope Komplex mit maximal -5 K/h abgekühlt und die Temperatur registriert, bei der das Signal der Photodiode wieder zu steigen beginnt. Neben den farbstoffhaltigen Proben werden zum Vergleich auch die Übergangstemperaturen der reinen [3,10]-Demethylionenkomplexe bei variierendem Wassergehalt in abgeschmolzenen Kapillaren gemessen.

Die Doppelbrechung der in Flachkapillaren eingeschmolzenen Proben hängt für reine und farbstoffhaltige Komplexe in vergleichbarer Weise von der Temperatur ab. Abb. 3.21 a zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf und die Spannung der Photodiode für eine [3,10]-Demethylionennonylsulfonat-Probe **49**, die 6.9 %<sub>N</sub> Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thienyl}cyclopenten **40** enthält und Wasser bei 89.4 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen hat. Die Intensität des Lichts, das nach der 0.2 mm dünnen Komplexschicht auch den zweiten senk-



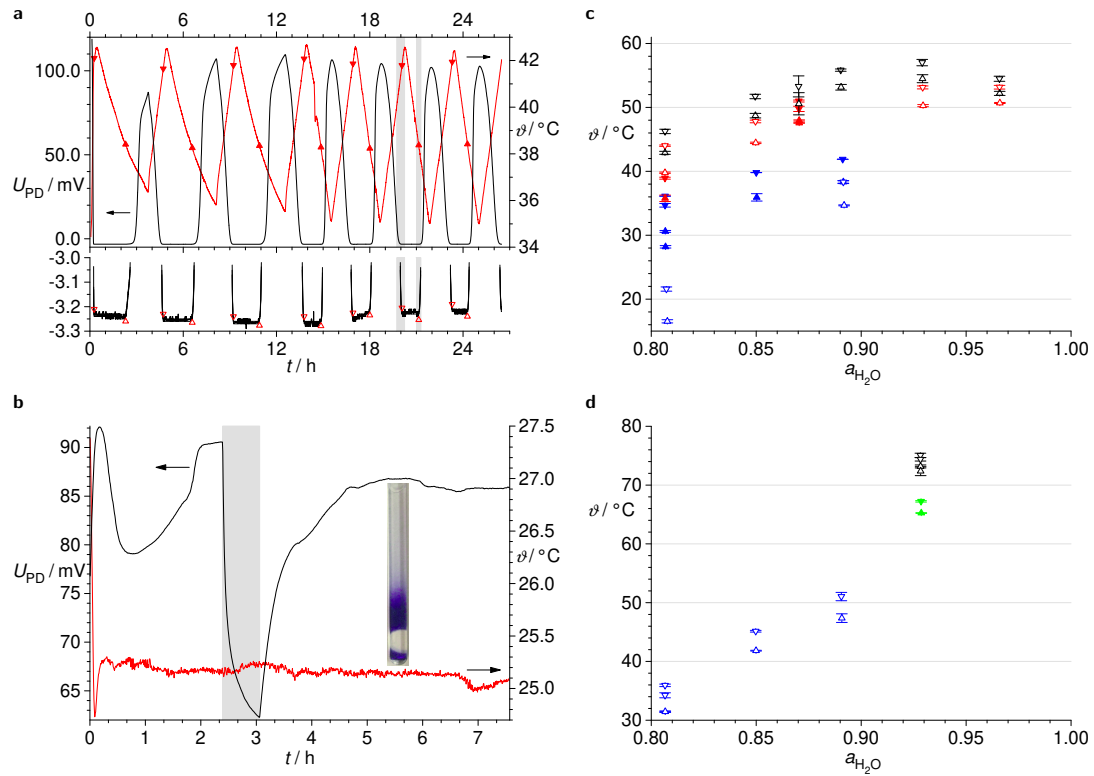


Abb. 3.21.: (a) Die optische Anisotropie einer 0.2 mm dicken [3,10]-Demethylnonylsulfonat-Probe **4**<sub>9</sub>, die 6.9 %<sub>N</sub> **40** enthält, wird in einer Flachkapillare als Spannung  $U_{PD}$  (linke Achse, schwarze Kurven) im Temperaturverlauf  $\vartheta(t)$  (rechte Achse, rote Kurve) bei 89.4 % rel. Luftfeuchtigkeit gemessen, und die Umwandlungstemperaturen ( $\vartheta_{HI}$   $\blacktriangledown$ ,  $\vartheta_{IH}$   $\blacktriangle$ ) werden wie in Abb. 3.5 (S. 26) bestimmt, darunter sind an der vergrößerten  $U_{PD}$ -Kurve die Zeiten markiert, zu denen die Probe isotrop wird  $\nabla$  oder die hexagonale Phase entsteht  $\Delta$ , in den grau unterlegten Bereichen wird mit 366 nm der Ringschluss angeregt. (b)  $U_{PD}$ -Verlauf beim zeitweiligen Belichten (366 nm, grau unterlegt) dieser Probe im anisotropen Zustand, Einschub: Flachkapillare (real 2 mm breit) nach dem Versuch; (c) mittlere Phasenübergangstemperaturen für [3,10]-Demethylnonylsulfonat **4**<sub>9</sub> ( $\vartheta_{HI}$   $\nabla$ ,  $\vartheta_{IH}$   $\Delta$ ,  $\geq 4$  Msg., einfache Standardabweichung) als Funktion der vor dem Abschmelzen der Kapillaren bei ca. 20 °C eingestellten Wasseraktivität  $a_{H_2O}$  für den reinen Komplex ( $\nabla\Delta$ ) und Proben, die 1.25 %<sub>N</sub> **40** ( $\nabla\Delta$ ), 6.9 %<sub>N</sub> **40** ( $\blacktriangledown\blacktriangle$ ), 1.37 %<sub>N</sub> **41** ( $\nabla\Delta$ ) oder 7.5 %<sub>N</sub> **49** ( $\blacktriangledown\blacktriangle$ ) enthalten; (d)  $\vartheta_{HI}$  ( $\nabla$ ) und  $\vartheta_{IH}$  ( $\Delta$ ) für analog hergestellte [3,10]-Demethylnonylsulfonat-Proben **4**<sub>10</sub> in reiner Form ( $\nabla\Delta$ ), mit 1.2 %<sub>N</sub> **40** ( $\nabla\Delta$ ) oder 2.5 %<sub>N</sub>  $Cu^{2+}/N$  ( $\blacktriangledown\blacktriangle$ ).



recht eingestellten Polarisationsfilter passiert, steigt anders als bei den 1.25 mm dicken Proben solange an, wie die Probe abkühlt. Beim Aufheizen fällt das Signal der Photodiode, bis der isotrope Zustand erreicht ist. Der an dickeren Komplexschichten beobachtete Rückgang des Signals im isotropen Zustand tritt bei den Proben in Flachkapillaren nicht auf.

Als wesentliches Resultat liefert dieser Versuch auch hier nur den Klärpunkt und jene Temperatur, bei der die doppelbrechende Phase aus dem isotropen Komplex entsteht. Nach einer Messzeit von ungefähr 20 Stunden wird das Bisthienylcyclopentens **40** im Komplex am Klärpunkt und später bei sinkender Temperatur mit UVa-Licht ( $\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$ ) zum Ringschluss angeregt. Beide während des Belichtens gemessenen Umwandlungspunkte liegen innerhalb der Schwankung der restlichen Werte. Die höchsten Temperaturen, bei denen sich die doppelbrechende Phase im Komplex gerade noch oder wieder nachweisen lässt, beeinflusst der Ringschluss im Bisthienylcyclopenten **40** nicht erkennbar.

Beide Umwandlungspunkte wurden für [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4<sub>9</sub>** und -decylsulfonat **4<sub>10</sub>** in reiner Form und mit zugesetztem Farbstoff bei variierendem Wassergehalt gemessen (Abb. 3.21 c, d). Für jeden Versuch sind die Mittelwerte der beiden Übergangstemperaturen und deren einfache Standardabweichungen angegeben. Der Flüssigkristall verschwindet in den farbstoffhaltigen Komplexen bei deutlich geringeren Temperaturen als in reinen Demethylienonnylsulfonaten. Als Ursache für den Rückgang der Klärtemperatur kommt neben dem Bisthienylcyclopenten auch die veränderte Zusammensetzung der Proben in Betracht. Die reinen Komplexe enthalten Demethylienonnylsulfonsäure im stöchiometrischen Verhältnis, in Gegenwart der Bisthienylcyclopentene endet die Sulfonsäurezugabe dagegen schon vor dem Äquivalenzpunkt bei pH 6 (vgl. Abb. 3.19 S. 53).

### 3.10.3. Doppelbrechung und Absorption eines [3,10]-Demethylienonnylsulfonats **4<sub>9</sub>** mit **4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}]cyclopent-1-en-1-yl)-2-methyl-5-thienyl]-1,2,3-triazol-1-yl}butansulfonat-Anionen**

Für Bis-[5-(1,2,3-triazol-4-yl)thienyl]cyclopentene ist rotes Messlicht von 670 nm eigentlich zu kurzweilig. Das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** absorbiert bis 720 nm. Es kommt zum Wettlauf zwischen dem vom UV-Licht ausgelösten Ringschluss und der vom Messlicht fortwährend angestoßenen Rückreaktion. [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4<sub>9</sub>**, das 6.9 %<sub>N</sub> Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]thienyl}cyclopenten **40** enthält und Wasser bei 80.7 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen hat, wird auf 25.2 °C abgekühlt (Abb. 3.21 b). Die Doppelbrechung stabilisiert sich innerhalb von zwei Stunden und steigt danach nur noch langsam. Sobald der Komplex mit 366 nm belichtet wird, gelangt weniger Licht zur Photodiode. Deren Ausgangssignal geht zurück, bis das UV-Licht nach 40 Minuten erlischt, und steigt ab diesem Zeitpunkt sofort wieder an.

Anhand dieser Einzelmessung bei 670 nm lässt sich nicht entscheiden, ob das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** mehr Messlicht absorbiert, weil der Ringschluss schneller als die Ringöffnung abläuft oder ob die Doppelbrechung infolge der absorbierten Energie tatsächlich zurückgeht. Nach dem Versuch ist der vom Messlicht erfasste Teil der Probe entfärbt. Angrenzende Bereiche, die ebenfalls dem UV-Licht ausgesetzt waren, bleiben hingegen blau. Beim in Abb. 3.21 a gezeigten Versuch wurde der farbstoffhaltige Komplex deshalb an zwei Umwandlungspunkten kontinuierlich UV-

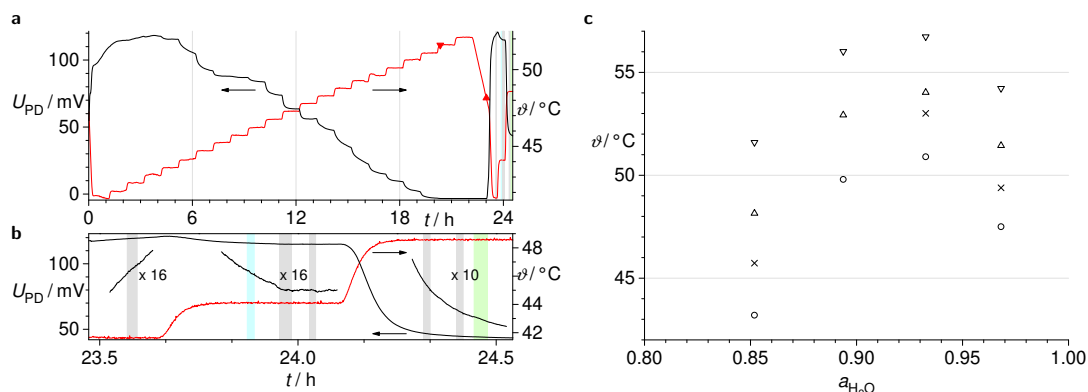


Abb. 3.22.: (a) reines [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4**<sub>9</sub>, eingeschmolzen in einer Kapillare bei 85.0 % rel. Luftfeuchtigkeit, wird stufenförmig aufgeheizt ( $\vartheta$ , rote Kurve, rechte Achse) und die optische Anisotropie ( $U_{PD}$ , schwarze Kurve, linke Achse) gemessen, der Klärpunkt ( $\vartheta_{HI}$  ▽) und das Entstehen der hexagonalen Phase ( $\vartheta_{IH}$  ▲) sind markiert. Beim erneuten Aufheizen ( $t > 23.5$  h) wird die Probe zeitweilig mit 366 nm (grau unterlegt), 254 nm (hellblau markiert) oder grün (520 nm) belichtet. (b) größere Darstellung des Belichtens, schwarze Kurvenausschnitte sind entlang der  $U_{PD}$ -Achse um die angegebenen Faktoren gestreckt und stellen nur  $\Delta U_{PD}$ , keine absoluten Messwerte im Zeitabschnitt dar. (c) der erster Rückgang von  $U_{PD}$  (○) für [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> nach Temperatursprüngen oder dessen Wiedereinsetzen (×, siehe Text) neben  $\vartheta_{HI}$  (▽) und  $\vartheta_{IH}$  (Δ) als Funktion der Wasseraktivität  $a_{H_2O}$  in den abgeschmolzenen Kapillaren.

bestrahlt, um trotz der permanent angeregten Rückreaktion eine gleichbleibende Konzentration des zyklischen Photoisomers aufrechtzuerhalten.

#### 3.10.4. Doppelbrechung der Komplexe im 2-Phasengebiet

In den bisher beschriebenen Versuchen steigt die Temperatur linear mit der Zeit an, und nur das völlige Verschwinden der Doppelbrechung am Klärpunkt wird registriert. Bei einigen Messungen an nematischen CTAB-Lösungen<sup>[12]</sup> wurde die Temperatur stattdessen in gleichmäßigen Stufen erhöht. Der Methode liegt die Annahme zugrunde, dass die Temperatur die Doppelbrechung einer einzelnen flüssigkristallinen Phase kaum beeinflusst, ein Temperatursprung im 2-Phasengebiet hingegen die Anteile des Flüssigkristalls und der optisch isotropen Phase am Gemisch verschiebt und so die Doppelbrechung merklich verändert.

Abb. 3.22 a zeigt eine solche Messung an reinem [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare, das Wasser bei Raumtemperatur und 85.0 % relativer Luftfeuchtigkeit über 4.0 mol/kg Kochsalzlösung aufgenommen hat. Von 41.8 °C an wird die Temperatur stufenweise einmal pro Stunde um 0.5 K erhöht. Während der ersten drei Temperatursprünge nimmt die Doppelbrechung noch kontinuierlich zu. Erst der Schritt von 43.1 °C auf 43.6 °C löst einen merklichen Rückgang aus. Das Signal der Photodiode klingt anschließend auf ein konstantes Niveau ab. Nach den beiden folgenden Temperatursprüngen fällt die Doppelbrechung deutlich

stärker. Bei 45.2 °C ist die Veränderung wieder kleiner und der Sprung auf 45.7 °C beeinflusst den Messwert kaum. Alle weiteren Temperaturstufen lassen die Doppelbrechung schrittweise abklingen, bis die Probe bei 51.6 °C optisch isotrop wird.

Messungen an [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>9</sub>** mit größerem Wassergehalt liefern vergleichbare Ergebnisse. Als untere Grenze für die Koexistenz von optisch isotroper und flüssigkristalliner Phase wird jeweils die niedrigste Temperatur angegeben, bei der das Signal der Photodiode infolge eines Temperatursprungs sichtbar abklingt. Auch bei 96.6 % und 92.9 % Luftfeuchtigkeit bleibt die Doppelbrechung zwischenzeitlich nach einigen Temperatursprüngen nahezu konstant. Die Temperatur, bei der das typische 2-Phasenverhalten wieder einsetzt, ist in Abb. 3.22 b ebenfalls markiert. Bei 89.0 % rel. Luftfeuchtigkeit wird hingegen ein kontinuierliches 2-Phasengebiet zwischen 49.8 °C und 56.0 °C durchlaufen.

Nach jedem Aufheizen nimmt die Doppelbrechung trotz der gleichförmigen Temperaturstufen unterschiedlich stark ab. Temperaturen, bei denen sich die Anteile von doppelbrechender und isotroper Phase infolge der zugeführten Wärme empfindlich verschieben, bieten sich dafür an, den Einfluss der Photoisomerisierung von Bisthienylcyclopenten auf das Phasengleichgewicht zu untersuchen. Die Doppelbrechung von [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>9</sub>** fällt bei 85 % Luftfeuchtigkeit erstmals nahe 44 °C merklich und geht zwischen 48.5 °C und 49.5 °C deutlich zurück. Wird der reine Komplex bei diesen Temperaturen mit 254 nm, 366 nm oder grün belichtet (Abb. 3.22 a), beeinflusst das die Doppelbrechung nicht.

### **3.10.5. Photoreaktion des 10-(3-3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]cyclopent-1-en-1-yl-5-methyl-2-thienyl)decan-1-sulfonat **4<sub>9</sub>** in [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>9</sub>****

In einer Probe [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>9</sub>**, die 7.5 %<sub>N</sub> Bis-[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)thienyl]cyclopenten **4<sub>9</sub>** enthält und Wasser bei Raumtemperatur und 87.3 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen hat, steigt die Doppelbrechung im Verlauf des Temperierens auf 41.7 °C leicht an (Abb. 3.23 a). Der Wert geht, wenn der Komplex mit 366 nm belichtet wird, in den ersten zwei Minuten etwas zurück, wächst im Anschluss aber mit nahezu der selben Geschwindigkeit, wie vor dem Belichten. Das Abschalten des UV-Lichts beeinflusst den Signalverlauf (abgesehen von einem Störimpuls) nicht. Erst der Temperaturanstieg über 43.8 °C lässt die Doppelbrechung merklich absinken. Die Probe reagiert dann zunehmend empfindlicher auf die folgenden 0.5 K Schritte, bis oberhalb von 48.5 °C der Temperatureinfluss nachlässt und der Komplex bei 49.3 °C schließlich isotrop wird. Kühlt die isotrope Phase mit 5 K/h aus, können ab 47.1 °C wieder erste doppelbrechende Anteile nachgewiesen werden.

Der auf 43.7 °C abgekühlte Komplex wird anschließend auf 47.3 °C erwärmt (Abb. 3.23 b), jene Temperatur, bei der im vorherigen Experiment die Doppelbrechung stark abnahm. Infolge des zügigen Erwärmens fällt das Signal der Photodiode noch, während die Temperatur bereits zwischen 47.2 °C und 47.3 °C liegt. Der Rückgang beschleunigt sich etwas, sobald der Ringschluss des Bisthienylcyclopentens **4<sub>9</sub>** mit 366 nm angeregt wird. Nach beendeter Bestrahlung bleibt die Doppelbrechung kurz konstant und beginnt danach anzusteigen. Erneutes Belichten mit 366 nm unterdrückt den Anstieg vorübergehend, nach dem Abschalten des Lichts ist dieser dann etwas größer als vor dem Belichten. Wird mit grünem Licht die Rückreaktion zum Bisthienylcyclopenten angeregt, fällt die Doppelbrechung beim ersten Belichten stärker als beim zweiten. Ein nochmal-

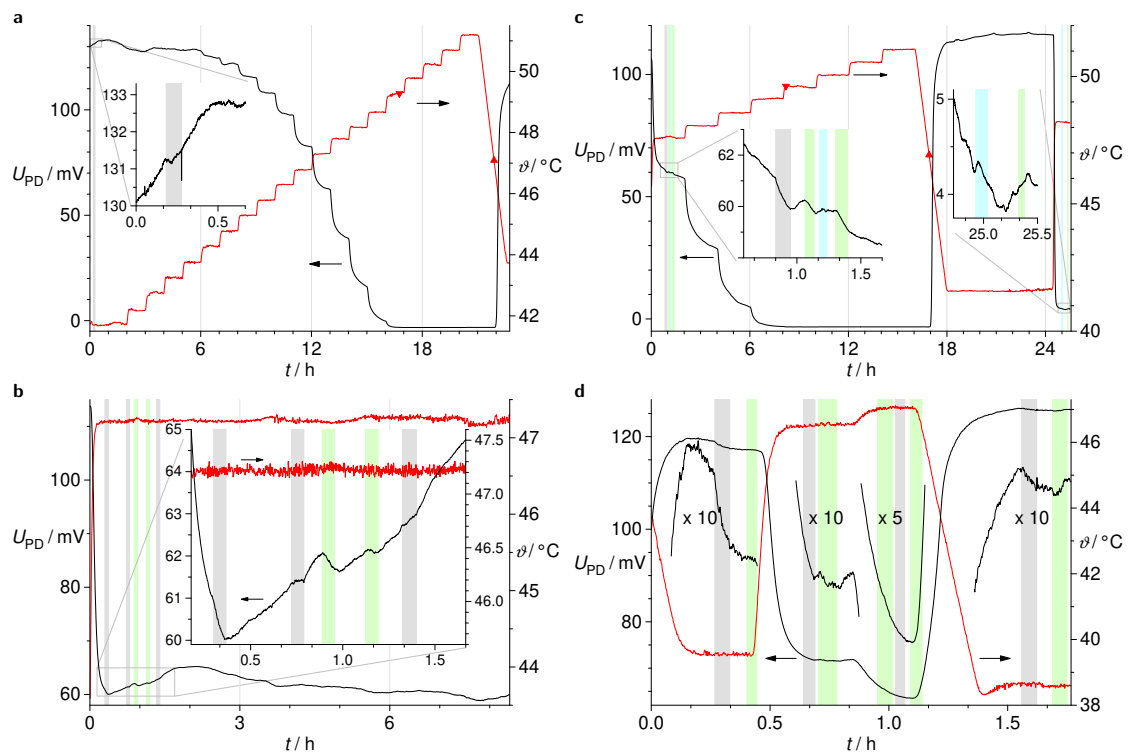


Abb. 3.23.: Optische Anisotropie ( $U_{PD}$ , linke Achse, schwarze Kurve) von in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare eingeschmolzenem [3,10]-Demethylnonnonylsulfonat **49** ( $a_{H_2O} = 0.873$ ), das 7.5 %<sub>N</sub> **49** enthält: (a) im Verlauf des Belichtens mit 366 nm bei 41.7 °C (Photozyklisierung grau unterlegt, im Einschub größer dargestellt) und beim anschließenden Aufheizen in 0.5 K Schritten ( $\vartheta$ , rechte Achse, rote Kurve,  $\vartheta_{HI}$  ▼,  $\vartheta_{IH}$  ▲). (b) nach einem Sprung von 43.6 °C auf 47.2 °C in 8 min wird während der folgenden 1.5 h (Einschub) mehrfach mit 366 nm oder grün (520 nm, Ringöffnung, grüne Abschnitte) belichtet. (c) bei 47.6 °C wird die Probe mit 366 nm, grün und 254 nm (hellblauer Bereich, linker Einschub) angeregt, nach dem zweiten Aufheizen auf 48.2 °C mit 254 nm und grün (rechter Einschub). (d) ein vorher nicht belichteter Ausschnitt der selben Probe wird bei 39.5 °C, 46.5 °C, 47.0 °C und nach dem Abkühlen auf 38.5 °C mit 366 nm oder grün belichtet, die schwarzen Kurvenabschnitte stellen  $\Delta U_{PD}$  vergrößert um die angegebenen Faktoren, jedoch keine absoluten Messwerte dar.

liger Ringschluss verlangsamt den Anstieg der Doppelbrechung allenfalls leicht. Die durch das Licht ausgelösten Effekte sind jedoch klein, verglichen mit den Veränderungen, die das Messsignal der unbelichteten Probe innerhalb einiger Stunden trotz gleichbleibender Temperatur aufweist. Zu Beginn eines weiteren Versuchs wird die selbe Probe nochmals zügig von 45.6 °C auf 47.6 °C erwärmt (Abb. 3.23 c). Wie zuvor nimmt die Doppelbrechung nach dem Temperatursprung allmählich ab. Wird bei konstanter Temperatur mit 366 nm oder grün belichtet, sinkt die Doppelbrechung etwas stärker. Licht von 254 nm hat hingegen keinen erkennbaren Effekt. Anders als im vorherigen Experiment, bei dem die Doppelbrechung nach dem ersten Belichten mit 366 nm anfang zu steigen, fällt das Signal der Photodiode im zweiten Versuch durchgehend. Der vom Belichten ausgelöste Anstieg erfordert offenbar Bedingungen, die nur im ersten Versuch gegeben waren, aber unerkannt blieben. Nach weiteren Temperaturschritten geht der Komplex bei 49.6 °C vollständig in die isotrope Phase über. Kühlt die Probe danach mit –5 K/h ab, entsteht der Flüssigkristall unterhalb von 46.9 °C. Beide Umwandlungspunkte unterscheiden sich nicht wesentlich von den Temperaturen, bei denen die doppelbrechende Phase in der unbelichteten Probe verschwindet oder entsteht.

Die Temperatur der Probe wird nach 6-stündigem Temperieren bei 41.6 °C innerhalb von 12 Minuten auf 48.2 °C erhöht ( $\dot{T} \approx 0.55$  K/min). Anders als bei den kleinen Temperaturstufen zuvor, geht die Doppelbrechung nicht allmählich zurück, sondern fällt zügig auf niedrigere Werte. Ein Belichten der Probe mit 254 nm beeinflusst das Signal der Photodiode bei 48.2 °C nicht erkennbar. Grünes Licht bremst einen vorübergehenden Anstieg der Doppelbrechung leicht.

Die Tendenz, dass die Photoreaktion den Flüssigkristall mit zunehmender Temperatur weniger beeinflusst, bestätigt ein weiterer Versuch mit der selben Probe (Abb. 3.23 d), in dem, um Alterungseffekte auszuschließen, ein anderer Ausschnitt des Komplex' in der Flachkapillare untersucht wurde. UV-Licht von 366 nm senkt die Doppelbrechung bei 39.5 °C stärker ab als bei 46.5 °C. Steigt die Temperatur auf 47.0 °C, bleibt der Effekt aus. Nach dem Abkühlen ( $\dot{T} \approx -0.6$  K/min) auf 38.6 °C klingt der Anstieg der Doppelbrechung allmählich ab und endet, sobald mit 366 nm das belichtet wird. Die bei höheren Temperaturen ausbleibende Wirkung des UV-Lichts stellt sich offenbar wieder ein, sobald die Probe ausreichend abgekühlt ist. Auch grünes Licht senkt die Doppelbrechung bei 38.6 °C anfangs ein wenig. Kurz darauf beginnen die Messwerte jedoch anzusteigen.

Eine Regel, wie die von grünem Licht ausgelöste Ringöffnung die Doppelbrechung beeinflusst, ist nicht zu erkennen. Der mit 366 nm angeregte Ringschluss hingegen senkt die Doppelbrechung. Auch dieser Effekt verschwindet im [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4<sub>9</sub>** schon unterhalb des Klärpunktes.

### 3.10.6. Photoreaktion des 4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]-1H-1,2,3-triazol-1-yl}butan-1-sulfonats **41** in [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4<sub>9</sub>**

Wird eine Probe [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4<sub>9</sub>**, die 1.37 %<sub>N</sub> des Bis-{2-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]}thienylcyclopentens **41** enthält und Wasser über 2.0 mol/kg Kochsalzlösung bei 93.3 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen hat, von 43.6 °C an stufenweise erwärmt, beginnt das Signal der Photodiode oberhalb von 47.7 °C zu fallen (Abb. 3.24 a). Zwischen 50.7 °C

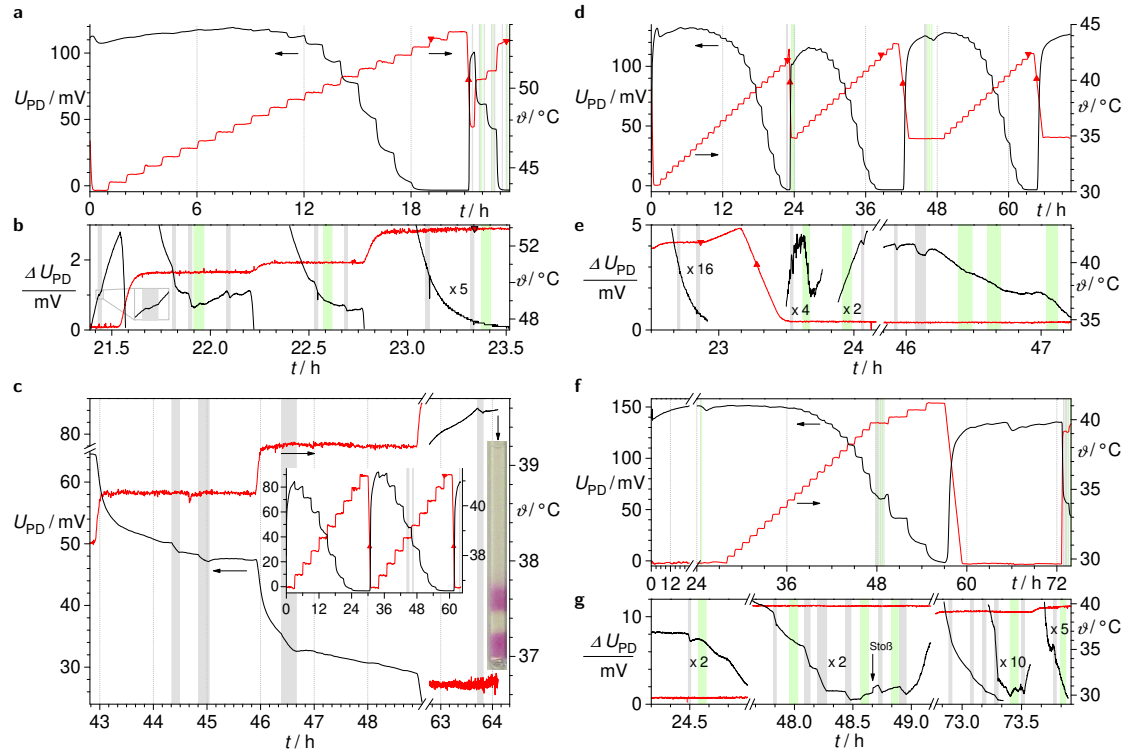


Abb. 3.24.: Optische Anisotropie ( $U_{PD}$ , linke Achse, schwarze Kurve) von [3,10]-Demethylnonylsulfonat **4<sub>9</sub>**, das 1.37%<sub>N</sub> **41** und Wasser ( $a_{H_2O} = 0.933$ ) enthält, eingeschmolzen in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare, (a) die Probe wird von 43.6°C in Stufen von 0.5 K bis über den Klärpunkt ( $\vartheta_{HI}$  ▼) aufgeheizt ( $\vartheta$ , rechte Achse, rot Kurve), beim Abkühlen entsteht die hexagonale Phase ( $\vartheta_{IH}$  ▲), (b) anschließendes Belichten der Probe mit 366 nm bei 47.6°C (Ringschluss, grau unterlegt, Ausschnitt 131 s × 0.8 mV), zusätzlich wird bei 50.6°C, 51.1°C und 52.8°C die Ringöffnung mit grünem Licht (520 nm, grüne Bereiche) angeregt. (c – g) Eine Probe mit gleichem Gehalt an **41** aber geringerem Wasseranteil ( $a_{H_2O} < 0.893$ , siehe Text) wird (c) zweimal von 36.7°C an in 0.5 K Schritten bis über  $\vartheta_{HI}$  erwärmt (mittlerer Einschub) und im 2. Heizzyklus bei 38.7°C und 39.2°C mit 366 nm belichtet (Hauptdiagramm), rechter Einschub: 15 min nach dem mit 366 nm angeregten Ringschluss ist der vom Messlicht erfasste Teil der Flachkapillare (real 2 mm breit) entfärbt, (d) wenig unter  $\vartheta_{HI}$  mit 366 nm (ca. 22:40 h) und im nahezu vollständig flüssigkristallinen Zustand von 45:55 h an mehrfach mit 366 nm oder 520 nm belichtet, (e) die Änderung der optischen Anisotropie  $\Delta U_{PD}$  beim Belichten ist (ggf. um die angegebenen Faktoren) größer dargestellt, (f) nochmals im anisotropen Zustand (24:30 h) und 2× im 2-Phasengebiet von 47:50 h und 72:53 h an belichtet, (g) analog (e) vergrößert, der Sprung in  $U_{PD}$  bei 48:40 h resultiert aus einem unbeabsichtigten Stoß.

und 51.7 °C reagiert die Doppelbrechung besonders empfindlich auf den Temperaturanstieg. Bei 53.1 °C löst sich der Flüssigkristall gänzlich auf. Im Verlauf des Abkühlens ( $\dot{T} \approx -0.55 \text{ K/min}$ ) entsteht die doppelbrechende Phase bei 50.5 °C.

Die Temperatur wird auf 47.6 °C abgesenkt und im Anschluss konstant gehalten, während das Signal der Photodiode weiter ansteigt. Einminütiges UV-Belichten mit 366 nm lässt die Doppelbrechung für wenige Sekunden auf nahezu konstantem Niveau verharren. Danach steigt das Signal der Photodiode zunächst langsam und nach dem Abschalten des UV-Lichts fast genauso schnell wie vor dem Belichten. Der anschließende Temperaturanstieg senkt die Doppelbrechung deutlich.

Bei 50.5 °C beschleunigt UV-Licht von 366 nm den Rückgang der Messwerte. Grünes Licht, das 40 s nach dem zweiten UV-Belichten auf die Probe fällt, leitet einen Anstieg der Doppelbrechung ein, der durch UV-Licht vorübergehend unterbrochen wird. Auch bei 51.1 °C gehen die Messwerte stärker zurück, wenn mit 366 nm belichtet wird. Grünes Licht senkt das Signal der Photodiode 100 s nach dem UV-Belichten hingegen nur anfangs ein wenig. Nach dem zweiten UV-Belichten bleibt die Doppelbrechung dann gleich, bis die Temperatur wieder ansteigt. Kurz unterhalb des Klärpunktes von 52.9 °C bewirken weder grünes noch UV-Licht messbare Effekte.

Weitere Versuche werden mit einer Probe durchgeführt, die den selben Farbstoffgehalt aufweist, Wasser aber über 3.0 mol/kg Kochsalzlösung ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.893$ ) aufgenommen hat. Während die Phasenübergangstemperaturen gemessen wurden, sank der Klärpunkt von anfangs 50.1 °C bis auf 44.6 °C. Bei der Wasseraufnahme hatte sich das Dampfdruckgleichgewicht zwar lokal eingestellt, der mittlere Wassergehalt im Komplex war später jedoch geringer.

Wird der Komplex von 36.7 °C an alle drei Stunden um 0.5 K erwärmt (Abb. 3.24 b), sinkt die Doppelbrechung zwischen 38.2 °C und 39.7 °C am stärksten. Die Probe wird bei 40.7 °C optisch isotrop und anschließend mit -5 K/h abkühlt, dabei entsteht der Flüssigkristall unterhalb von 38.4 °C. Der Komplex wird ein zweites Mal erwärmt und bei 38.7 °C und 39.2 °C mit 366 nm belichtet. Das UV-Licht beschleunigt den Rückgang der Doppelbrechung. Nach dem ersten Belichten nimmt das Signal der Photodiode langsam ab, nach dem zweiten steigt es hingegen leicht an. Anschließend bleibt die Doppelbrechung nahezu gleich, bis die Temperatur erhöht wird. Bei 39.2 °C verharren die Messwerte nach dem Abschalten des Lichts auf einem konstanten Niveau, scheinbar bis der ursprüngliche nicht durch das UV-Licht gestörte Signalverlauf dieses auch erreicht hätte. Erst danach geht die Doppelbrechung weiter zurück.

Im zweiten Temperaturzyklus wird der Komplex nach dem Temperatursprung auf 41.2 °C optisch isotrop. Beim Abkühlen auf 36.7 °C entsteht der Flüssigkristall unterhalb von 38.4 °C und die Doppelbrechung steigt danach kontinuierlich an. Bevor das steigende Signal seinen Höchstwert erreicht, wird mit 366 nm belichtet. Die Doppelbrechung nimmt dabei leicht ab und im Anschluss nur noch langsam zu. Eine Viertelstunde später wird der Versuch beendet und die Probe aus dem Strahl des Messlichts entfernt. Obwohl die sichtbare Absorptionsbande des zyklischen Farbstoffisomers nur bis 620 nm reicht (Abb. 3.11 a S. 41), ist der vom Messlicht erfasste Teil der Probe entfärbt. Offenbar genügt eine geringe Restabsorption bei 670 nm, um die Ringöffnung auszulösen. Unter den Messbedingungen ist der gefärbte Zustand demzufolge nur wenige Minuten stabil.

Im folgenden Experiment (Abb. 3.24 c) wird die Zeit zwischen zwei 0.5 K Schritten wieder auf eine Stunde verkürzt. Der erste Temperaturzyklus beginnt bei 30.6 °C. Oberhalb von 34.8 °C nimmt das Signal der Photodiode infolge des Temperaturanstiegs ab. Kurz bevor der Komplex bei 41.8 °C völlig isotrop wird, beeinflusst UV-Licht von 366 nm die Doppelbrechung nicht mehr. Der

Flüssigkristall entsteht im Verlauf des Abkühlens ( $\dot{T} \approx -28 \text{ K/h}$ ) bei  $39.8^\circ\text{C}$ . Den zügigen Anstieg der Doppelbrechung beim Abkühlen auf  $34.8^\circ\text{C}$  verzögert einminütiges Belichten mit  $366 \text{ nm}$  kaum. Vier Minuten danach senkt grünes Licht, dem der Komplex drei Minuten ausgesetzt war, die Doppelbrechung vorübergehend merklich. Eine Viertelstunde später bleibt der Effekt erwartungsgemäß aus. Beim mittlerweile geringeren Anstieg der Doppelbrechung geht das Signal der Photodiode auch zurück, wenn eine Minute mit  $366 \text{ nm}$  belichtet wird. Kurz darauf steigt es jedoch wieder wie zuvor.

Zu Beginn des folgenden Temperaturzyklus wird die Probe längere Zeit auf  $34.8^\circ\text{C}$  temperiert. Nähert sich Doppelbrechung nach 2:40 h ihrem Maximum, wird der Komplex eine Minute mit  $366 \text{ nm}$  belichtet. Das Signal der Photodiode geht dabei um  $0.35 \text{ mV}$  zurück, erreicht aber fünf Minuten nach dem Abschalten des UV-Lichts nahezu den Ausgangswert. Wird weitere fünf Minuten mit  $366 \text{ nm}$  belichtet, fällt die Doppelbrechung erneut. Dabei tritt aber eine gewisse Sättigung in der Wirkung des UV-Lichts ein. Nachdem das Belichten beendet ist, steigt die Doppelbrechung kurz an, sinkt anschließend aber über eine Stunde lang. Innerhalb der folgenden zwei Stunden erholt sich der Komplex vom Belichten. Die drei grünen Belichtungsabschnitte können keine Wirkung mehr entfalten, da die Ringöffnung im vom Messlicht erfassten Probenabschnitt bereits weitgehend abgeschlossen sein dürfte.

Die Störung der optischen Anisotropie im nahezu vollständig flüssigkristallinen Komplex ist reproduzierbar (Abb. 3.24 d,  $t = 24 \text{ h}$ ). Jedoch senkt nicht nur das UV-Licht die Doppelbrechung vorübergehend ab. Ein solcher Rückgang tritt zuweilen spontan auf, wie sich nach  $66 \text{ h}$  zeigt. Im 2-Phasengebiet senkt UV-Licht die Doppelbrechung ebenfalls. Nach jedem Temperaturanstieg fällt das Signal der Photodiode ohne Störung durch die Photoreaktion allmählich auf ein temperaturtypisches Niveau. Diesen Wert kann die Doppelbrechung trotz konstanter Temperatur nach mehrmaligem UV-Belichten unterschreiten. Wird der Komplex kurz darauf grün belichtet steigt die Doppelbrechung ein wenig ( $48:35 \text{ h}$ ,  $73:25 \text{ h}$ ). Auch wenn die Wirkung beim wiederholten Anregen mit  $366 \text{ nm}$  nachlässt, nimmt die Doppelbrechung jedes Mal ab. Schließlich beginnt das Signal der Photodiode, nach einem solchen Belichten anzusteigen. Die Doppelbrechung nähert sich dann offenbar wieder dem für die Temperatur typischen Wert.

UV-Licht senkt die Doppelbrechung von [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4**<sub>9</sub>, das Bis-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten **41** enthält, messbar. Das zyklische Photoisomer **41**<sub>c</sub> absorbiert offenbar geringe Anteile des Messlichts von  $670 \text{ nm}$ . Die dadurch ausgelöste Ringöffnung lässt den Komplex innerhalb einiger Minuten ausbleichen und ist nach einer Viertelstunde abgeschlossen. Kleine Veränderungen der Doppelbrechung zeigen, dass kurz nach der Photozyklisierung grünes Licht die Ringöffnung schneller vorantreibt. Die Photoisomerisierung des Bis-(2-triazolyl-3-thienyl)cyclopentens **41** beeinflusst die optische Anisotropie des [3,10]-Demethylenononylsulfonats **4**<sub>9</sub> nur deutlich unterhalb des Klärpunktes und nur für begrenzte Zeit.



**3.10.7. Der Phasenübergang des [3,10]-Demethylnonnylsulfonats 4<sub>9</sub> und die Photoreaktion des 4-{4-[4-(3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]-1H-1,2,3-triazol-1-yl}butan-1-sulfonats 40**

Die Photoisomerisierung der drei zugesetzten Bithienylcyclopentene **40**, **41** und **49** verändert den Klärpunkt der [3,10]-Demethylnonnylsulfonate **4<sub>m</sub>** nicht. Anstelle jener Temperatur, bei der sich die Reste der optisch anisotropen Phase vollständig auflösen, wird ein Messwert benötigt, der den Phasenübergang in seiner gesamten Breite erfasst. Die untere Grenze des 2-Phasengebiets lässt sich mit senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern jedoch nur nach Temperatursprüngen abschätzen.

In den 0.2 mm dicken Demethylnonnylsulfonatschichten ist der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl größer als die halbe Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Die Doppelbrechung schwächt linear polarisiertes Licht dadurch in der ursprünglichen Polarisationsrichtung soweit, dass die Messung des senkrecht polarisierten Anteils außer beim Nachweis kleiner Mengen der anisotropen Phase keinen Vorteil mehr bietet.

Die Flachkapillare mit dem Komplex wird auf der Mittelachse einer mit Wasser gefüllten 1 cm Küvette fixiert (Abb. 7.1 b S. 117). Das linear polarisierte Messlicht trifft senkrecht auf die Frontflächen der Kapillare. Eine Blende blockiert Strahlanteile außerhalb des Kapillarenquerschnitts. Die Proben werden mit 5 K/h erwärmt und abgekühlt. Statt bei einer festen Wellenlänge wird pro Minute ein Spektrum der Probe gemessen. Die geringe Intensität des Messlichts im Spektrometer verändert die Absorption des gefärbten Photoisomers praktisch nicht.

Für reine [3,10]-Demethylnonnylsulfonat-Proben **4<sub>9</sub>** werden die Messwerte aller 521 Wellenlängen jedes Spektrums von 400 nm bis 920 nm gemittelt, um das Rauschen zu mildern. Das zyklische Farbstoffisomer **40<sub>c</sub>** absorbiert zwischen 555 nm und 617 nm nahezu alles Licht. Für bithienylcyclopentenhaltige Komplexe werden deshalb nur Messwerte zwischen 692 nm und 800 nm ausgewertet, die außerhalb der Absorptionsbande liegen. Die Mittelwerte werden als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abb. 3.25 c). Die Kurven verlaufen für reine und farbstoffhaltige Komplexe ähnlich, unterscheiden sich beim ersten Erwärmen einer flüssigkristallinen Probe aber häufig von den nachfolgenden Temperaturzyklen. Die Temperaturabhängigkeit ist im gesamten sichtbaren Spektrum vergleichbar (Abb. 3.25 b). Bei Wellenlängen oberhalb von 800 nm geht die Absorption der Polarisationsfolien (Abb. 3.4 d, S. 23) zurück. Ist der Klärpunkt überschritten, bleibt der Komplex auch bei sinkender Temperatur anfangs optisch isotrop. Der Flüssigkristall entsteht erst einige Kelvin unterhalb des Klärpunktes. Flüssigkristalline Strukturen, die beim Abkühlen des [3,10]-Demethylnonnylsulfonats **4<sub>9</sub>** neu entstehen, senken die Intensität stärker als jene älteren zu Anfang der Messung.

Ausgewertet wird der beim Erwärmen durchlaufene Kurvenast. Jener Intensitätsanteil  $I$  des eingestrahlten linear polarisierten Lichts  $I_0$ , der den zweiten Polfilter passiert, wächst mit steigender Temperatur. Das invers aufgetragene Intensitätsverhältnis fällt anfangs zunehmend stärker, bis der Anstieg im zweiten Teil der Kurve bei höherer Temperatur kontinuierlich abflacht. Als charakteristische Größe für den Phasenübergang wird die Temperatur des Wendepunktes bestimmt. Der in Abb. 3.25 c rot dargestellte Ausgleichsspline<sup>[71]</sup> glättet den Kurvenverlauf soweit, dass sich die Temperatur am Wendepunkt als Nullstelle aus der grau gezeichneten zweiten Ableitung ablesen lässt.

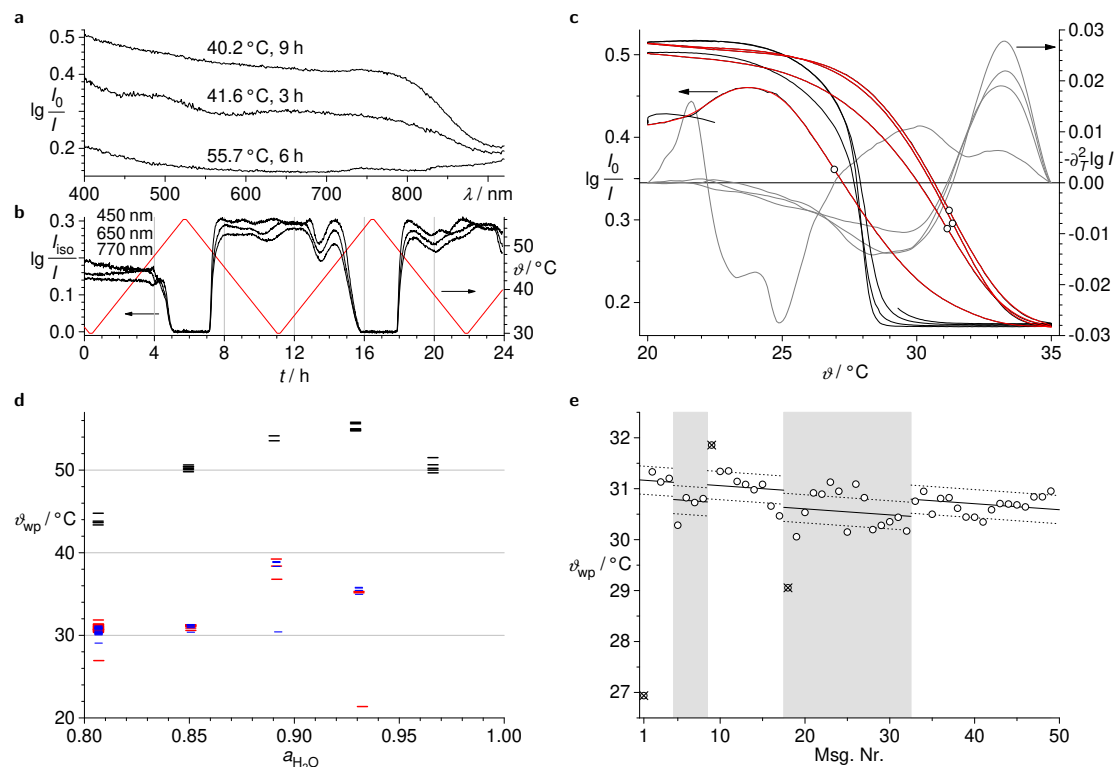


Abb. 3.25.: Wasserhaltiges [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> in einer 0.2 mm dicken Flachkapillare schwächt die Intensität  $I$  in der linearen Ursprungspolarisation gegenüber dem eingestrahlt Licht  $I_0$ . (a) Intensitätsverhältnis  $I_0/I$  für  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.968$  und drei Temperaturen als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ , (b) polarisationserhaltene Transmission  $I$  bezogen auf den isotrope Zustand  $I_{\text{iso}}$  der selben Probe bei drei Wellenlängen (schwarze Kurven, linke Achse) im Verlauf eines Temperaturprofils  $\vartheta(t)$  (rote Kurve, rechte Achse), (c) über die Wellenlängen von 692 nm bis 800 nm gemitteltes, temperaturabhängiges Intensitätsverhältnis  $I_0/I$  (schwarze Kurve, linke Achse) bei  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$  für den Komplex, der 6.9 % **40** enthält, die Kurvenäste bei steigender Temperatur werden durch Splines (rote Kurven) geglättet und deren Wendepunkte  $\circ$  aus den Nullstellen der 2. Ableitungen nach  $T$  (graue Kurven, rechte Achse) bestimmt. (d) Temperaturen am Wendepunkt  $\vartheta_{\text{wp}}$  sind für den reinen Komplex (—), Proben, die 6.9 % **40** enthalten (—) oder worin das zyklische Isomer **40**<sub>c</sub> bis zum photostationären Gehalt ( $\lambda_{\text{h}\nu} \approx 366$  nm) angereichert ist (—), als Einzelmessungen gegen die Wasseraktivität  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  aufgetragen. (e) Abfolge der  $\vartheta_{\text{wp}}$  für den wasserärmsten **40**-haltigen Komplex ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ ) ohne (weiße Bereiche) und mit angereichertem zyklischen Photoisomer **40**<sub>c</sub> (grau unterlegt) neben der Ausgleichsgeraden und der einfachen Standardabweichung (gestrichelt) eines linearen 3-Parameter-Modells (ohne die Messungen 1, 9 und 18).

Die Wendepunkte für reines [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> (Abb. 3.25 d) liegen unabhängig vom Wassergehalt etwa zwei Kelvin unterhalb der Klärtemperatur (Abb. 3.21 c, S. 56). Enthält der Komplex 6.9 %<sub>N</sub> des Bis-(5-triazolthienyl)cyclopentensulfonats **40**, nimmt der Temperaturunterschied zu. Die Photoisomerisierung verschiebt den Wendepunkt für farbstoffhaltige Proben, die Wasser bei 85.2 %, 89.4 % oder 93.3 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen haben, nicht erkennbar.

Für 80.7 % relative Luftfeuchtigkeit sind die am Wendepunkt gemessenen Temperaturen in Abb. 3.25 e zusammengefasst. Die Punkte Nr. 1, 9 und 18, die beim ersten Erwärmen der Probe nach längeren Pausen gemessen wurden, liegen weit ab und werden in der Auswertung nicht berücksichtigt. Mit zunehmender Zahl der Versuche nimmt die Temperatur am Wendepunkt leicht ab. Messungen, vor denen das zyklische Photoisomer **40**<sub>c</sub> mit 366 nm Licht bis in den photostationären Zustand angereichert wurde, sind grau unterlegt. In den weißen Abschnitten enthält der Komplex fast ausschließlich das Bis-(5-triazolythienyl)cyclopenten **40**. Während der Messungen selbst wird keine Photoreaktion gezielt angeregt. Belichtet wird der Komplex nur an den Grenzen der grau unterlegten Bereiche im Diagramm.

An die bei 80.7 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessenen Wendepunkte wird eine lineare Gleichung mit drei Parametern angepasst. Für jeden Parameter ist die einfache Standardabweichung bei minimaler Fehlerquadratsumme angegeben. Am Anfang der Messreihe liegt der Wendepunkt für [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub>, das nur die offene Form des Bis-(5-triazolythienyl)cyclopentens **40** enthält, bei  $(31.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . In 50 Temperaturzyklen geht dieser Wert um  $(0.59 \pm 0.15) \text{ K}$  zurück. Wird das zyklische Isomer **40**<sub>c</sub> bei 366 nm bis in den photostationären Zustand angereichert, ist die Temperatur am Wendepunkt  $(0.34 \pm 0.09) \text{ K}$  geringer. Die Streuung der Einzelmessungen liegt bei 0.28 K.

Beim kleinsten untersuchten Wassergehalt verändert die Photoisomerisierung des Bis-[2-methyl-5-(1,2,3-triazol-4-yl)-3-thienyl]cyclopentens **40** den Ablauf des Phasenübergangs ein wenig. Der Wendepunkt verschiebt sich um 0.3 K. Verglichen mit der Breite des 2-Phasengebiets ist der Temperaturunterschied klein. Allein die Differenz zwischen Klär- und Wendepunkt beträgt ungefähr drei Kelvin. Der Effekt bestätigt aber vage Hinweise aus der direkten Beobachtung des Phasenübergangs in einer abschnittsweise belichteten Probe (Abb. 3.20 e S. 54). Das Altern der Probe und der Umstand, dass am Klärpunkt selbst kein Temperaturunterschied mehr messbar ist, erschweren jedoch die Beobachtung des Effektes.

### 3.11. Azobenzo-15-krone-5 in nematischer CTAB-Lösung

Azobenzo-15-krone-5 (Abb. 3.26 i) wurde ursprünglich als photochemisch schaltbarer Kronenether zur selektiven Extraktion von Alkalimetallionen synthetisiert.<sup>[72,73]</sup> Das trans-Isomer ist in Wasser praktisch unlöslich, dagegen ließen sich 7 % der cis-Form aus einer belichteten o-Dichlorbenzenlösung in eine wässrige Phase gleichen Volumens extrahieren. Ähnliche Anteile der Azobenzo-15-krone-5 dürften in der wässrigen Cetyltrimethylammoniumbromid- (CTAB-) Lösung auf das unpolare Mizell- und das wässrige Teilvolumen entfallen, da das ungeladene Molekül weder mit den Dipolen der Wassermoleküle spezifische Wechselwirkungen eingeht, noch ionisch in der elektrochemischen Doppelschicht der Mizellen gebunden werden kann. Eine Komplexbildung des cis-Isomers mit den Trimethylammoniumgruppen des Tensids wurde diskutiert, aber nicht nachgewiesen.<sup>[12]</sup>

Ältere Untersuchungen<sup>[11–13]</sup> an nematischen CTAB-Lösungen haben gezeigt, dass eine mehrstündige intensive UV-Bestrahlung von darin gelöster trans-Azobenzo-15-krone-5 die Temperatur des Phasenübergangs zwischen nematischer und isotroper Phase um bis zu 3 K anhebt. Vor und nach dem Belichten wurde damals die untere Grenztemperatur des 2-Phasengebiets bestimmt, bei der erste isotrope Lösungsanteile neben dem nematischen Flüssigkristall entstehen. Für einen Vergleich der Ergebnisse mit den Demethylionen-Komplexen sind die Klärtemperaturen aber interessanter. Vom trans-Azobenzokronenether, der aus vorherigen unabhängigen Untersuchungen<sup>[74]</sup> Dritter vorrätig war, wurden deshalb 7.87  $\mu\text{mol/g}$  bei ca. 60 °C in 24 %-igem wässrigem CTAB gelöst. Die Lösung wurde in einer Flachkapillare eingeschmolzen und neu vermessen.

### 3.11.1. Isomerisierung von Azobenzo-15-krone-5

Erklärt wird die höhere Phasenübergangstemperatur der belichteten CTAB-Lösung des Azobenzokronenethers damit, dass trans-Azobenzo-15-krone-5 den Phasenübergang stärker absenkt als das cis-Isomer in gleicher Konzentration.<sup>[11–13]</sup> Photochemisch angereichertes cis-Azobenzon wandelt sich mit der Zeit wieder in die stabilere trans-Form um. Folgt man der Interpretation des Effektes in der Literatur, sollte die Phasenübergangstemperatur nach dem Belichten infolge der cis-trans-Isomerisierung allmählich abnehmen. Zur Prüfung des Zeitraums, in dem sich diese Änderung vollzieht, wird zunächst die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion in der CTAB-Lösung UV-spektroskopisch bestimmt.

Die kurze optische Weglänge der Flachkapillaren von 0.2 mm ermöglicht es, Spektren mit sichtbarem und nahem UV-Licht direkt an jener Probe zu messen, mit der die Phasenübergangstemperaturen bestimmt werden. Für die Absorptionsmessung wird die Flachkapillare so auf der Mittelachse einer 1 cm Küvette fixiert, dass das Messlicht senkrecht in die Probe eintritt. Licht, das die Küvette außerhalb des Kapillarenquerschnitts passiert, wird durch eine Blende abgeschirmt. Als Referenz dient jedoch das Spektrum der wassergefüllten Küvette. Die Absorption der Grundlinie aller an der Probe gemessenen Spektren steigt infolge des von der Blende zurückgehaltenen Lichts auf ungefähr 0.2.

Licht von 366 nm senkt die Absorption einer 24 % CTAB-Lösung, die 7.87  $\mu\text{mol/g}$  Azobenzo-15-krone-5 enthält, bei 375 nm deutlich. Nach drei Minuten Belichtungszeit gehen die Werte nicht weiter zurück, auch nicht wenn die Rückseite der Flachkapillare belichtet wird. Aus dem photostationären Zustand der auf 34.9 °C temperierten Probe wächst die Absorptionsbande bei 375 nm, bis sich das Spektrum nach 23 Stunden nicht mehr wesentlich verändert (Abb. 3.26 a–d). Alle in dieser Zeit gemessenen 373 Spektren werden einer singulären Wertezerlegung unterworfen. Wellenlängen, bei denen die Absorption im Laufe des Versuchs 2 übersteigt, werden dabei nicht berücksichtigt. Vier singuläre Werte oberhalb des Rauschpegels deuten an (Abb. 3.26 d), dass mehrere Reaktionen ablaufen. Insbesondere der dem zweiten singulären Wert zugeordnete Zeitverlauf (Abb. 3.26 c) spiegelt die vom Reaktionsgeschehen ausgelösten Veränderungen. Zwei Reaktionen erster Ordnung mit Zeitkonstanten von  $(4661 \pm 66) \text{ s}$  (1:18 h) und  $(16601 \pm 299) \text{ s}$  (4:37 h) genügen, um die Zeitabhängigkeit zu beschreiben. Mit angegeben ist jeweils die einfache Standardabweichung der angepassten Werte. Beide Prozesse verändern die Spektren in vergleichbarer Weise (Abb. 3.26 b). Mit zunehmender Konzentration des trans-Isomers wächst die charakteristische Absorptionsbande im nahen UV deutlich an. Die vorgelagerte cis-Bande im Sichtbaren nimmt im gleichen Maße ab. Trotz dieser Gemeinsamkeiten unterscheiden sich

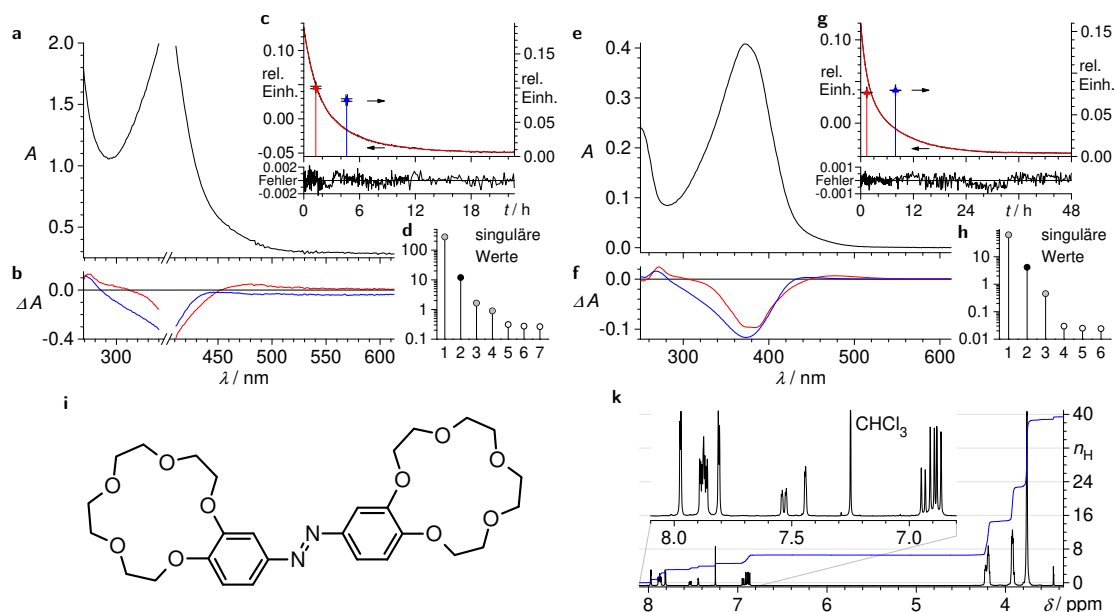


Abb. 3.26.: Umwandlung von photochemisch angereicherter cis-Azobenzo-15-krone-5 ins trans-Isomer bei 35 °C in 24 % wässriger CTAB-Lösung (7.87  $\mu\text{mol/g}$ , a–d) und Methanol (e–h). Die Spektren werden nach den singulären Werten (d, h) zerlegt, (c, g) an den 2. Zeitverlauf (verdeckte, schwarze Kurve) wird die Summe  $b_1 e^{-t_{UV}/\tau_1} + b_2 e^{-t_{UV}/\tau_2}$  (rot) angepasst.  $b_1$   $\blacktriangle$  und  $b_2$   $\blacktriangleleft$  sind über  $\tau_1 < \tau_2$  auf der  $t_{UV}$ -Achse mit den einfachen Standardabweichungen aufgetragen, darunter der Anpassungsfehler. (a, e) das konstante Teilspektrum entspricht dem trans-Isomer, (b, f) im Verlauf der Isomerisierung abklingende Spektrenanteile ( $\tau_1$  rot,  $\tau_2$  blau). (i) nominelle Struktur der trans-Azobenzo-15-krone-5, (k)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der eingesetzten Substanz und dessen Integral (blau).

in beiden Teilspektren die Wellenlängen, bei denen Absorptionsänderung am größten ist. Das der langsameren Reaktion zugeordnete Spektrum (blaue Kurve) ist zudem etwas zu negativen Werten verschoben. Offenbar wird ein leichter Anstieg der Grundlinie nach 3 h bis 3.5 h Messzeit dem langsamen Prozess zugeschlagen.

Beruhend auf den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Spektren alleine auf der Mikrophasenseparation der CTAB-Lösung in polare wässrige und unpolare hydrophobe Bereiche, sollten die Abweichungen in einem homogenen Lösungsmittel verschwinden. Wird der Versuch in Methanol wiederholt, gibt es jeweils drei wesentliche linear unabhängige Spektrenanteile und Komponenten im Zeitablauf (Abb. 3.26 h), d. h. wiederum zwei Reaktionen. Beide verlaufen bei 35.0 °C nach einem Zeitgesetz erster Ordnung (Abb. 3.26 g) mit Zeitkonstanten von  $(4982 \pm 21)\text{ s}$  (1:23 h) und  $(28524 \pm 111)\text{ s}$  (7:55 h). Die cis-trans-Isomerisierung beansprucht in Methanol bei vergleichbarer Temperatur mehr Zeit als in wässrigem CTAB. Beide Reaktionen verändern das Spektrum der methanolischen Lösung aber in ähnlicher Weise wie jenes der CTAB-Lösung.

Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.26 k) stützt die Vermutung, dass die eingesetzte Substanz verschiedene Isomere der Azobenzo-15-krone-5 enthält. Die Protonen am Phenylrest bilden ein

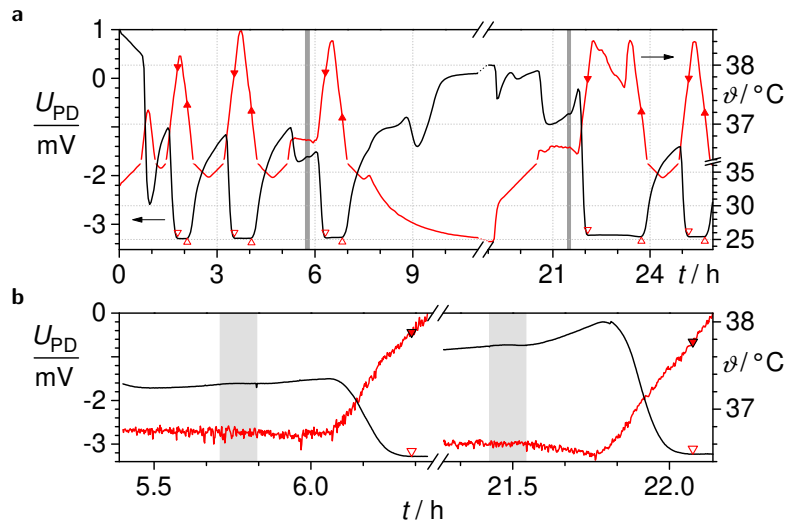


Abb. 3.27.: (a) Phasenübergang nematisch – isotrop in 24 % wässriger CTAB-Lösung, die Umwandlungstemperaturen ( $\vartheta_{\text{NI}} \blacktriangledown$ ,  $\vartheta_{\text{IN}} \blacktriangle$ ) werden aus dem Signal der Photodiode  $U_{\text{PD}}$  (linke Achse, schwarze Kurve), wie für die Komplexe in Abb. 3.5 (S. 26) gezeigt, in mehreren Temperaturzyklen ( $\vartheta(t)$ , rechte Achse, rote Kurve,  $|\dot{T}| \approx 5 \text{ K/h}$ ) bestimmt. An der  $U_{\text{PD}}$ -Kurve markieren Dreiecke die Zeitpunkte an den die Probe isotrop wird  $\blacktriangledown$  oder die Doppelbrechung wieder messbar ist  $\blacktriangle$ . Der Temperaturbereich von  $36.4^\circ\text{C}$  bis  $38.6^\circ\text{C}$  ist größer dargestellt. Beim Belichten der Probe mit  $366 \text{ nm}$  wird die Temperatur weitgehend konstant gehalten. (b) größere Darstellung von  $U_{\text{PD}}$  und der Temperatur  $\vartheta$  in den Belichtungsintervallen.

3-Spinsystem, das in starken Magnetfeldern Spektren mit höchstens 12 erlaubten Übergängen hervorbringt. Tatsächlich weist das Spektrum des eingesetzten Azobenzens im Aromatenbereich wesentlich mehr Resonanzen auf. Getrennt und gereinigt wurden die einzelnen Verbindungen dennoch nicht. Das Azobenzene war nach jener Vorschrift synthetisiert worden, die zusammen mit den ursprünglichen Untersuchungen<sup>[11,12]</sup> an der nematischen CTAB-Lösung beschrieben ist, und dürfte der damals eingesetzten Substanz weitgehend entsprechen.

### 3.11.2. Klärtemperatur der nematischen CTAB-Lösung

Die wässrige 24 % Cetyltrimethylammoniumbromid-Lösung wird für die Messung ebenso wie die Demethylionenkomplexe in einer  $0.2 \text{ mm}$  dicken Flachkapillare eingeschmolzen und auf der Mittelachse einer  $1 \text{ cm}$  Küvette platziert. Das senkrecht linear polarisierte Messlicht von  $670 \text{ nm}$  trifft im Winkel von  $60^\circ$  auf die Frontfläche der Kapillare.

Die optische Anisotropie der nematischen CTAB-Lösung (Abb. 3.27 a) ist verglichen mit den [3,10]-Demethylionenkomplexen  $4_m$  klein. Das Messsignal für eine Probe die längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert wurde, liegt maximal bei einigen Millivolt. Mit zunehmender Temperatur ( $\dot{T} = 5 \text{ K/h}$ ) passiert weniger Licht den horizontal ausgerichteten zweiten Polfilter und gelangt zur Photodiode. Die gemessenen Klärtemperaturen liegen zwischen  $37.77^\circ\text{C}$  und  $37.97^\circ\text{C}$ . Nach-

dem der Klärpunkt überschritten ist und das Signal der Photodiode bei circa  $-3.3\text{ mV}$  verharret, wird die Probe noch einige Zehntel Kelvin weiter erwärmt.

Beim Abkühlen der optisch isotropen Lösung mit  $-5\text{ K/h}$  entsteht die nematische Phase bei  $(37.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . Das Messsignal steigt im Anschluss kontinuierlich, bis die reguläre untere Umkehrtemperatur von  $34^\circ\text{C}$  erreicht ist. Der monotone Anstieg endet erst bei weiter zurückgehender Temperatur unterhalb von  $30^\circ\text{C}$ . Wird die Probe im folgenden Temperaturzyklus erneut aufgeheizt, nimmt die Doppelbrechung wieder ab.

5:45 h und 21:30 h nach Versuchsbeginn wird die CTAB-Lösung für jeweils 7 min mit  $366\text{ nm}$  beleuchtet. Das UV-Licht beeinflusst das Ausgangssignal der Photodiode nicht erkennbar (Abb. 3.27 b) und die danach gemessenen Umwandlungstemperaturen unterscheiden sich nicht wesentlich von den vorherigen. Also verändert weder das UV-Licht die CTAB-Lösung, noch stört Streulicht die Messung.

### 3.11.3. Licht senkt den Klärpunkt

Die mit  $7.87\text{ }\mu\text{mol/g}$  Azobenzo-15-krone-5 versetzte  $24\%$  wässrige CTAB-Lösung wird unter den selben Bedingungen wie die reine Tensidlösung in einer  $0.2\text{ mm}$  dicken Flachkapillare vermessen. Die zuvor dem Tageslicht ausgesetzte Probe wird im ersten Versuch (Abb. 3.28 a) innerhalb von zwölf Stunden mehrfach mit  $5\text{ K/h}$  über den Klärpunkt erwärmt und anschließend auf  $25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Ist die Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{NI}}$  überschritten, sinkt das Signal der Photodiode auf  $-3.24\text{ mV}$ . In den ersten vier Temperaturzyklen steigt der Klärpunkt  $\vartheta_{\text{NI}}$  von anfangs  $31.0^\circ\text{C}$  auf Werte zwischen  $31.3^\circ\text{C}$  und  $31.4^\circ\text{C}$ . Beim Abkühlen entsteht der nematische Flüssigkristall  $0.9\text{ K}$  bis  $1\text{ K}$  unterhalb der Klärtemperatur, und  $U_{\text{PD}}$  steigt im regulären Messzyklus bis auf  $-1.17\text{ mV}$ . Ruht die nematische Phase über Nacht für zwölf Stunden bei weniger als  $27^\circ\text{C}$ , nimmt die Doppelbrechung deutlich stärker zu.

Nach zwei weiteren Temperaturzyklen mit Klärtemperaturen von  $31.49^\circ\text{C}$  und  $31.44^\circ\text{C}$ , wird die Probe für  $50\text{ min}$  auf  $27.7^\circ\text{C}$  temperiert und anschließend außerhalb der Apparatur je andert-halb Minuten von beiden Seiten dem direkten Licht einer  $9\text{ W}$  Leuchtstoffröhre ( $\lambda_{\text{max}} \approx 366\text{ nm}$ ) ausgesetzt. 26:33 min nach dem Belichten lag die Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{NI}}$  bei  $30.03^\circ\text{C}$ , d. h. noch unter der zuvor gemessenen Bildungstemperatur der nematischen Phase von  $\vartheta_{\text{IN}} = 30.38^\circ\text{C}$ . Die Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{NI}}$  stieg 2:30 h und 4:33 h nach der Photoisomerisierung auf  $30.59^\circ\text{C}$  bzw.  $30.95^\circ\text{C}$ .

Zu Beginn des zweiten Versuchs (Abb. 3.28 b) wird die Probe von  $25^\circ\text{C}$  an aufgeheizt. Das Signal der Doppelbrechung fällt dabei von anfangs  $4\text{ mV}$  deutlich ab. Im ersten Temperaturzyklus wird der Klärpunkt  $\vartheta_{\text{NI}}$  bei  $31.6^\circ\text{C}$  überschritten. Kühlt die Probe anschließend ab, entsteht der nematische Flüssigkristall unterhalb von  $\vartheta_{\text{IN}} = 30.9^\circ\text{C}$ . Die Anisotropie der nematischen Phase fällt oder steigt oberhalb von  $27^\circ\text{C}$  zumeist monoton in gegensätzlicher Richtung zu den linearen Temperaturrampen ( $|\dot{T}| = 5\text{ K/h}$ ). Die Temperaturregelung wurde zweimal nach 12 und 36 Stunden über Nacht abgeschaltet.

Belichtet wurde die flüssigkristalline Probe für jeweils 7 min bei konstanter Temperatur etwa  $1\text{ K}$  unterhalb des Klärpunktes direkt in der Apparatur. Sobald UV-Licht auf die Probe gelangt (Abb. 3.28 c), sinkt die zuvor konstante oder leicht ansteigende Doppelbrechung deutlich. Der Rückgang beim ersten Belichten nach fünf Stunden Messzeit ist ungefähr halb so groß wie in den beiden nachfolgenden Belichtungsintervallen, vor denen die Probe für 30 bzw. 15 Stunden keiner

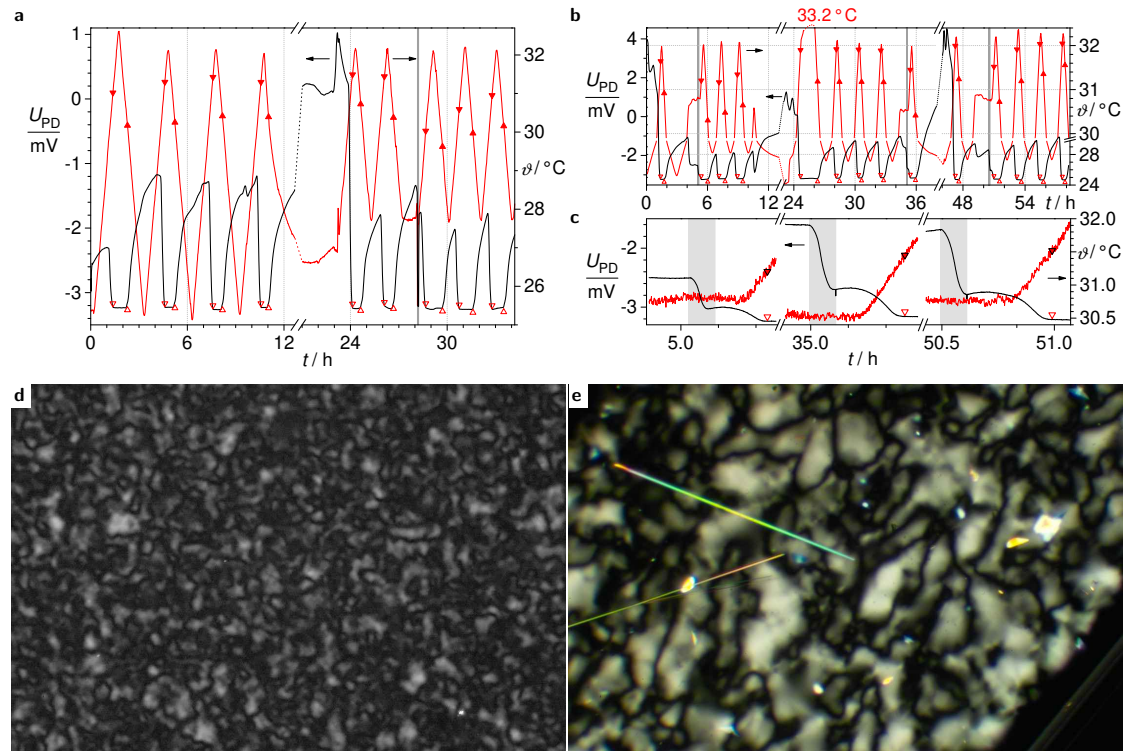


Abb. 3.28.: Photoisomerisierung von  $7.87 \mu\text{mol/g}$  Azobenzo-15-krone-5 in 24 % wässriger nematischer CTAB-Lösung. (a) Der Phasenübergang ist über mehrere Temperaturzyklen wie in Abb. 3.27 dargestellt. Untersucht wurde der Einfluss der Photoreaktion auf die Umwandlungstemperaturen ( $\vartheta_{\text{NI}}$  ▼,  $\vartheta_{\text{IN}}$  ▲). Die Probe war vor der Messung dem Tageslicht ausgesetzt und wird nach 28 h außerhalb der Apparatur mit 366 nm belichtet (grau unterlegter Bereich). (b) Während der Folgemessung wird  $3 \times 7$  min in der Apparatur belichtet, der Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $32^\circ\text{C}$  ist größer dargestellt; (c) zeigt  $U_{\text{PD}}$  und die Temperatur  $\vartheta$  beim Belichten (Einzelheiten im Text); (d) polarisationsmikroskopische Aufnahme der frisch hergestellten Probe mit der typischen Textur einer nematischen CTAB-Lösung und (e) ein Abschnitt der Flachkapillare nach den Messungen und mehrfachem Belichten (reale Größe der Ausschnitte  $2.0 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ ).



photochemisch wirksamen Strahlung ausgesetzt war. Nach sieben Minuten klingt die Wirkung des UV-Lichts in allen drei Fällen ab.

Die 14 min, 18:22 min und 22:46 min nach dem Belichten gemessenen Klärpunkte  $\vartheta_{\text{NI}}$  liegen 0.44 K bis 0.48 K niedriger als vor der Photoisomerisierung. Verglichen mit dem ersten Versuch sind Temperatursprünge kleiner und die Bildungstemperatur der unbelichteten nematischen Phase  $\vartheta_{\text{IN}}$  wird nicht mehr unterschritten. In den nachfolgenden Temperaturzyklen steigt die Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{NI}}$  wieder an und der Belichtungseffekt klingt im Laufe von zwölf Stunden weitgehend ab. Die Übergangstemperaturen bleiben danach nahezu konstant.

Es fällt auf, dass die Klärtemperatur der unbelichteten Probe im vorangegangenen Versuch noch 0.5 K niedriger lag. Vergleicht man die Klärtemperaturen im zweiten Experiment zu Zeiten, bei denen man davon ausgehen kann, dass nahezu alles cis-Azobenzene wieder ins trans-Isomer umgewandelt ist, zeigt sich ebenfalls ein tendenzieller Anstieg: 31.9 °C werden lange nach dem ersten Belichten (24 h < t < 33 h) gemessen, reichlich 12 Stunden nach dem zweiten 32.0 °C und schließlich liegt die Klärtemperatur nach der dritten Photoisomerisierung und acht Stunden thermischer Rückreaktion noch einmal 0.05 K höher.

Einen Hinweis zum Verständnis dieses Verhaltens geben die polarisationsmikroskopischen Bilder der frischen (Abb. 3.28 d) und der mehrfach belichteten azobenzenehaltigen nematischen CTAB-Lösung (Abb. 3.28 e). Vor den Versuchen ist nur die schwache Textur der nematischen Phase sichtbar. Am Ende der Messreihen sind in der Probe gelbe Kristallnadeln ausgefallen. Da Nebenreaktionen nicht in Erscheinung getreten sind, müssen Teile der anfangs gelösten Azobenzol-15-krone-5 kristallisiert sein. Wird die Probe nochmals auf 60 °C erwärmt, lösen sich die Kristalle nahezu vollständig auf.

7.87 µmol/g gelöste trans-Azobenzol-15-krone-5 senken die Klärtemperatur der 24 % wässrigen nematischen CTAB-Lösung von 37.9 °C bis auf anfänglich 31.5 °C. Die Photoisomerisierung zu cis-Azobenzol-15-krone-5 verstärkt den Effekt um bis zu 1.5 K. Ist die thermische Rückreaktion zur trans-Form weitgehend abgeschlossen, liegt die Klärtemperatur zumeist ein wenig höher als zuvor in der unbelichteten Probe. Nach mehrmaligem Belichten kristallisiert ein gewisser Teil der Azobenzol-15-krone-5 aus der CTAB-Lösung.

## 4. Diskussion

### 4.1. Flüssigkristalline Phasen der Demethylenalkylsulfonate

Wasserhaltige [3,10]-Demethylenalkylsulfonate  $4_m$  bilden bei Raumtemperatur optische anisotrope Strukturen, die sich beim Erwärmen in eine optische isotrope Phase umwandeln. Kühlen diese Lösungen allmählich ab, wachsen darin deutlich ausgeprägte Fächertexturen (Abb. 3.4 S. 23), die zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern unter dem Mikroskop gut erkennbar und für hexagonal flüssigkristalline Phasen charakteristisch sind.

Unter der großen Zahl von Polymeren, die bereits in Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen untersucht wurden, kommt die Struktur des linearen Polypropylenimins jener des [3,10]-Polyamins **4** sehr nahe. Polypropylenimin bildet mit langkettigen Carbonsäuren lamellare Komplexe.<sup>[26,75]</sup> Im [3,10]-Polyamin **4** ist jede zweite Alkylkette zwischen den Stickstoffatomen jedoch deutlich länger, und Methylgruppen ersetzen in **4** alle direkt am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome. Demethylenene dürften daher weniger Wasserstoffbrückenbindungen eingehen als protoniertes Polypropylenimin. Die innere Grenzfläche der hexagonalen Demethylenalkylsulfonat-Phase ist zudem stärker gekrümmt als bei den lamellaren Polypropylenimin-Komplexen. Ein ähnlicher Übergang von lamellaren zu hexagonalen Strukturen wurde in Poly-(acrylamid-co-cetyltrimethylammoniumacrylat)-Komplexen mit zunehmendem Abstand der Carboxylatgruppen im Polymer beobachtet.<sup>[33]</sup>

Hexagonale Poly-(acrylamid-co-acrylat)-Tensid-Komplexe, die bis zu 20 %<sub>m</sub> Wasser enthalten, oder Poly(dodecyl-trimethylammoniumacrylat)<sup>[20]</sup> zeigen jedoch keine der für Flüssigkristalle typischen Texturen. Die Flüssigkristallstruktur dieser Phasen wurde mittels RÖNTGEN-Streuung nachgewiesen und ist so stabil, dass unterhalb der Zersetzungstemperatur keine isotrope Phase entsteht. Einige wasserfreie Komplexe aus teilweise verzweigten Polyelektrolyten oder Tensiden bilden ebenfalls optisch anisotrope flüssigkristalline Strukturen, die sich zwischen 80 °C und 100 °C in eine optisch isotrope Phase umwandeln.<sup>[76]</sup> Ein derartiger Komplex kristallisiert jedoch bei Raumtemperatur und bildet erst oberhalb von 40 °C einen smektischen Flüssigkristall.<sup>[77]</sup>

Dagegen nimmt die Klärtemperatur flüssigkristalliner Ionen-Alkylsulfate<sup>[39]</sup> mit steigender Kettenlänge des Alkylsulfats, als auch mit dem Wassergehalt im Komplex zu. Dem Vorteil des leicht zu variierenden Klärpunktes stand die Hydrolyse der Alkylsulfatester entgegen, welche Messungen oberhalb von 50 °C erschwert. Der Austausch der Alkylsulfatanionen gegen Alkylsulfonate, die Messtemperaturen von fast 200 °C standhalten (Abb. 3.1 S. 20), beseitigt diese Schwachstelle.

Die Demethylien-Komplexe werden aus Polyaminen und Alkylsulfonsäuren hergestellt. Bei dieser länger bekannten Variante der Komplexsynthese<sup>[40,75]</sup> enthält der Komplex selbst dann keine anorganischen Gegenionen, wenn dessen Zusammensetzung von der exakten Stöchiometrie abweicht. Niedermolekulare Gegenionen, die das Tensid sonst in der Regel am Polyelektrolyten freisetzt, fördern zwar die Komplexbildung durch den Entropieanstieg<sup>[43]</sup>, müssten jedoch vom Komplex abgetrennt werden. Die entbehrliche Reinigung der Demethylienalkylsulfonate erleichtert zudem den Austausch einiger Tensid- gegen Farbstoffionen.

Erste Anzeichen dafür, dass Wasser die Flüssigkristallstruktur der Demethylienalkylsulfonate **4<sub>m</sub>** beeinflusst, sind Stufen in deren Quellisothermen. So steigt der Wassergehalt von [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4<sub>9</sub>** bei 20 °C zwischen 77 % und 79 % rel. Luftfeuchtigkeit stärker als bei niedrigeren oder höheren Wasserdampfdrücken (Abb. 3.2 S. 21). Mit zunehmender Temperatur verliert die Stufe in der Quellisotherme etwas an Höhe, bleibt aber bis etwa 30 °C erhalten und wird dann beim weiteren Erwärmen schnell kleiner. Oberhalb von 35 °C steigt der Wassergehalt im [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4<sub>9</sub>** dann gleichmäßig mit der rel. Luftfeuchtigkeit an. Das längerkettige [3,10]-Demethyliendecylsulfonat **4<sub>10</sub>** baut bei 20 °C zwischen 80 % und 83 % rel. Luftfeuchtigkeit vermehrt Wasser in seine Struktur ein (Abb. 3.3 S. 22).

Für das [3,10]-Demethylienonnylsulfonate **4<sub>9</sub>** markiert die Stufe in etwa jene Wasseraktivität, oberhalb der bei Raumtemperatur die doppelbrechende Phase entsteht. Jedoch bleiben der Nonyl- **4<sub>9</sub>** und der Decylkomplex **4<sub>10</sub>** bei 40 °C und 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit optisch anisotrop (Abb. 3.6 S. 27), obwohl die Quellisotherme des [3,10]-Demethylienonnylsulfonats schon bei 35 °C weitgehend gleichförmig ansteigt bzw. **4<sub>10</sub>** bei 20 °C hauptsächlich oberhalb dieser Luftfeuchtigkeit vermehrt Wasser aufnimmt. Am zusätzlichen Einbau von Wasser in den Komplex könnte deshalb eine weitere Phase beteiligt sein.

RÖNTGEN-Streumaxima, die nur in der wasserärmsten [3,10]-Demethylienonnylsulfonat-Probe ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 18.1\%$ , Abb. 3.9 S. 30) beobachtet wurden, bestätigen diese Vermutung. Im Kleinwinkeldiffraktogramm erscheinen zwei zusätzliche Reflexe mit Streuvektorbeträgen im Verhältnis von  $q_{111} : q_{200} = \sqrt{3} : 2$ . Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter müssten weitere Steumaxima folgen, deren  $q$  sich wie  $\sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12}$  verhalten. Jedoch verdeckt das ausgeprägte (11)-Maximum der 2D-hexagonalen Struktur den schwächeren kubischen (220)-Reflex. In der Streukurve schließt sich eine Schulter bei größeren Winkeln an, deren Position auch mit einem hexagonalen (20)-Reflex vereinbar wäre. Das Streumaximum geht auf punktförmige Reflexe im zweidimensionalen Beugungsmuster bei zwei leicht unterschiedlichen Streuwinkeln  $2\theta$  zurück und fehlt bei allen Proben mit größerem Wassergehalt, die ausschließlich hexagonale Strukturen bilden. Es wird deshalb den (311)- und (222)-Reflexen der kubisch flächenzentrierten Phase zugeordnet.

Übersteigt der Wassergehalt im Komplex 21 %, lässt sich das Streumuster hexagonal gepackten Zylindern mit reziproken Netzebenenabständen in der Abfolge  $1 : \sqrt{3} : 3 : \sqrt{12}$  zuordnen. Die Streumaxima (30) und (22) sind schwach oder fehlen teilweise. Hinweise auf eine periodische Struktur entlang der c-Achse gibt es keine. Im 2-dimensionalen Streubild des über 1.0 mol/kg NaCl-Lösung ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.967$ ) hydratisierten [3,10]-Demethylienonnylsulfonats **4<sub>9</sub>** (Abb. 3.8 S. 29) konzentriert sich die Intensität entlang der BRAGG-Ringen auf Sektoren, in denen der Streuvektor fast senkrecht zur Kapillarachse gerichtet ist. Die zylindrischen Mizellen der hexagonalen Phase verlaufen also vorzugsweise parallel zur Längsachse der Messkapillare ( $d = 0.5\text{ mm}$ ) und wurden vermutlich beim Einfüllen der Probe ausgerichtet.

Die Streudaten und die Messergebnisse des Quellversuchs weisen daraufhin, dass neben der doppelbrechenden hexagonalen eine optisch isotrope kubisch flächenzentrierte Phase entsteht, die oberhalb einer gewissen Temperatur oder Luftfeuchtigkeit instabil wird und weniger Wasser als der 2D-hexagonale Flüssigkristall enthält. In beiden flüssigkristallinen Strukturen begrenzt die Länge der Tensidketten die Radien innerhalb des hydrophoben Teilvolumens. Solange der Volumenbruch des Wasser kleiner als jener der Alkylketten ist, dürften im Komplex ähnliche Verhältnisse wie in entmischten Diblockcopolymeren herrschen, in denen die Konturlänge der unverträglichen Kettenabschnitte die Tiefe beider Teilphasen begrenzt.

Unterhalb der kritischen Temperatur eines Diblockcopolymers existiert in der Mitte des Phasendiagramms eine lamellare Phase, in der die Volumenbrüche  $\varphi$  beider Teilketten ungefähr übereinstimmen.<sup>[78]</sup> Vermutlich bilden die Demethylionenkomplexe bei ähnlichen Volumenverhältnissen trübe Lösungen, die z. B. Vesikel enthalten könnten. Rechnungen<sup>[79,80]</sup> hatten gezeigt, dass der Stabilitätsbereich lamellarer Diblockcopolymere an beiden Seiten von einer 2D-hexagonalen Phase und diese wiederum von kubischen Phasen eingeschlossen ist. Die größere Teilkette füllt jeweils das kontinuierliche Teilvolumen der entmischten Struktur. Am kritischen Punkt ( $\varphi_c, T_c$ ) sollten sich die Existenzbereiche aller Phasen treffen. Genauere Betrachtungen<sup>[81]</sup> ergaben aber, dass die angrenzenden Phasen bei niedrigeren Temperaturen als die lamellare Struktur zerfallen, d. h. die außenliegende Phase umgibt den Existenzbereich einer zentrumsnäheren Phase nur halbmondförmig und am kritischen Punkt existiert ausschließlich lamellares Diblockcopolymer.

Vermutlich stellen sich zwischen den unterschiedlichen Phasen der [3,10]-Demethylionenalkylsulfonate ähnlich Gleichgewichte ein. Der wasserärmere kubisch flächenzentrierte Flüssigkristall nimmt offenbar, sobald er instabil wird, Wasser auf und wandelt sich in die 2D-hexagonale Phase um. Der Wassergehalt im Komplex müsste demnach abrupt ansteigen, wenn die Umwandlungstemperatur erreicht ist. Tatsächlich zeigen die Quellisothermen (Abb. 3.2, Abb. 3.3) keine Sprungstellen, sondern verlaufen nur steiler. Ein Ursache dafür könnte die breite Molmasseverteilung des eingesetzten Polyamins sein, das ggf. zwischen beiden Phasen fraktioniert wird. Hinzukommt, dass auch Wasser zwischen der kubischen und der hexagonalen Phase auf günstige Weise verteilt werden kann. Mit etwas Energieaufwand könnte sich sogar Alkylsulfonsäure vom Polyamin der einen Phase trennen und in die andere Phase wandern. Der Komplex passt sich dem höheren Wassergehalt demzufolge flexibler als eine reine Substanz an.

Wollte man Phasengleichgewichte in Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen näherungsweise berechnen, müsste wie für Diblockcopolymere die Entropie der Ketten bestimmt werden, d. h. die Anzahl der Konformationen, die ein Tensidmolekül im verfügbaren Volumen einnehmen kann. Rechnungen, bei denen eine Tensidkette durch fünf frei bewegliche Segmente dargestellt wird,<sup>[82]</sup> liefern für Tensidlösungen tendenziell richtige Ergebnisse, abstrahieren aber zu stark. Statt die Tensidkonformationen zu zählen, wurde deshalb ein empirischer Zusammenhang zwischen der rel. Luftfeuchtigkeit und den im Komplex gemessenen Klärtemperaturen  $\vartheta_{HI}$  ermittelt.

Der Einfluss des Wasserdampfdrucks auf die Stabilität der hexagonalen Phase wurde hauptsächlich für [3,10]-Demethylionennonyl- **4**<sub>9</sub> und -decylsulfonat **4**<sub>10</sub> untersucht. Die Klärtemperatur des [3,10]-Demethylionenlaurylsulfonats **4**<sub>12</sub> übersteigt 100 °C und ließ sich schwieriger messen. [3,10]-Demethylionenoctylsulfonat **4**<sub>8</sub> kristallisiert teilweise und [6,10]-Demethylionenheptylsulfonat **5**<sub>7</sub> vollständig. Das [3,10]-Demethylionennonylsulfonat und die untersuchten längerkettigen [3,10]-Demethylionen-Komplexe **4**<sub>≥9</sub> bleiben hingegen flüssigkristallin. Versuche mit Ionen-Alkylsulfat-Komplexen hatten gezeigt,<sup>[39]</sup> dass mit zunehmendem Abstand der Stickstoffatome im

Polyelektrolyt die Länge der Tensidketten ebenfalls erhöht werden muss, damit die hexagonal flüssigkristalline Phase entsteht. Die Kristallisation des [6,10]-Demethylienheptylsulfonats **5**<sub>7</sub> bestätigt diesen Trend.

Werden die wasserhaltigen [3,10]-Demethylienalkylsulfonate gleichmäßig erwärmt, entsteht zunächst ein 2-Phasengebiet aus hexagonalem Flüssigkristall und optisch isotroper Lösung, bevor die doppelbrechende Phase am Klärpunkt gänzlich verschwindet. Ähnlich wie bei Ionenalkylsulfaten steigt die Klärtemperatur der hexagonalen Phase von Demethylienennonyl- **4**<sub>9</sub> oder -decylsulfonaten **4**<sub>10</sub>, bis die relative Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit dem Komplex etwa 90 % bzw. 95 % beträgt. Nehmen die Demethylienkomplexe **4**<sub>m</sub> noch mehr Wasser auf, geht die Klärtemperatur der hexagonalen Phase wieder zurück. Die maximale Klärtemperatur der [3,10]-Demethylien-Komplexe steigt mit der Kettenlänge des Alkylsulfonats.

In den flüssigkristallinen Phasen der Demethylienalkylsulfonate **4**<sub>m</sub> sondern sich die hydrophoben Alkylketten vom Wasser und den ionischen Gruppen ab. Der Verlauf der Klärtemperatur mit zunehmendem Wassergehalt erinnert an das Lösungsverhalten eines Homopolymers, das die FLORY-HUGGINS-Theorie<sup>[83]</sup> beschreibt. Die freie Mischungsenthalpie  $G$  in einer monodispersen Polymerlösung ergibt sich nach dieser Theorie aus dem Volumenbruch des Lösungsmittels  $\varphi$ , dem Polymerisationsgrad  $N$  und dem Wechselwirkungsparameter  $\chi$ :

$$G = \varphi \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N} \ln(1-\varphi) + \chi \varphi(1-\varphi) \quad \text{mit } [G] = RT \quad (4.1)$$

Ist  $G(\varphi)$  in einem Intervall konkav, zerfällt die Lösung bei einer Temperatur  $T$  in zwei Phasen, deren Zusammensetzung  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  von den Berührungspunkten der Doppeltangente mit  $G(\varphi)$  bestimmt wird, die den konkaven Kurvenabschnitt unterläuft.

$$\partial_{\varphi} G(\varphi_1) = \partial_{\varphi} G(\varphi_2) \quad (4.2a)$$

$$(\varphi_1 - \varphi_2) \partial_{\varphi} G(\varphi_1) = G(\varphi_1) - G(\varphi_2), \quad (4.2b)$$

Im Phasendiagramm begrenzen zwei Kurvenäste  $\varphi_1(T)$  und  $\varphi_2(T)$ , die vom kritischen Punkt ausgehen, den Existenzbereich der zweiphasigen Lösung. Bei der kritischen Temperatur schrumpft das 2-Phasengebiet auf einen einzigen Punkt, und oberhalb dieser Temperatur ist die Lösung homogen.

In der Umgebung kritischer Punkte verhalten sich physikalische Systeme häufig ähnlich, obwohl recht unterschiedliche Phänomene betrachtet werden.<sup>[84]</sup> Die Abhängigkeit der Klärtemperatur  $T_{\text{HI}}(a_{\text{H}_2\text{O}})$  von der rel. Luftfeuchtigkeit soll deshalb mit den Gleichungen (4.2) beschrieben werden, in denen der Volumenbruch  $\varphi$  formal durch die Aktivität des Wassers  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  ersetzt wird. Dadurch verlieren die beiden Parameter  $N$ ,  $\chi$  ihre ursprüngliche Bedeutung. So ist der angepasste Wert von  $N$  für [3,10]-Demethyliendecylsulfonat **4**<sub>10</sub> nahezu drei mal größer als jener des [3,10]-Demethylien-nonylsulfonats **4**<sub>9</sub> (Abb 4.1), obwohl beide Komplexe identisches Polyamin **4** enthalten, und deren Stöchiometrie ebenfalls nahezu übereinstimmt.

Die zweiphasige Polymerlösung und flüssigkristalline Demethylienalkylsulfonate haben wenig mehr gemein als jene Kurve, welche deren Existenzbereiche zu hohen Temperaturen begrenzt. Interpretiert man  $N$  jedoch nicht streng als die Zahl der Wiederholungseinheiten, sondern eher im Sinne einer Größe, die proportional zur Molmasse ansteigt, stimmt zumindest der Trend, dass die höchste Temperatur des 2-Phasengebietes zunimmt, und der Wassergehalt an diesem Maximum ansteigt, wenn der Komplex beim Austausch von Nonylsulfonat- gegen Decylsulfonatanionen

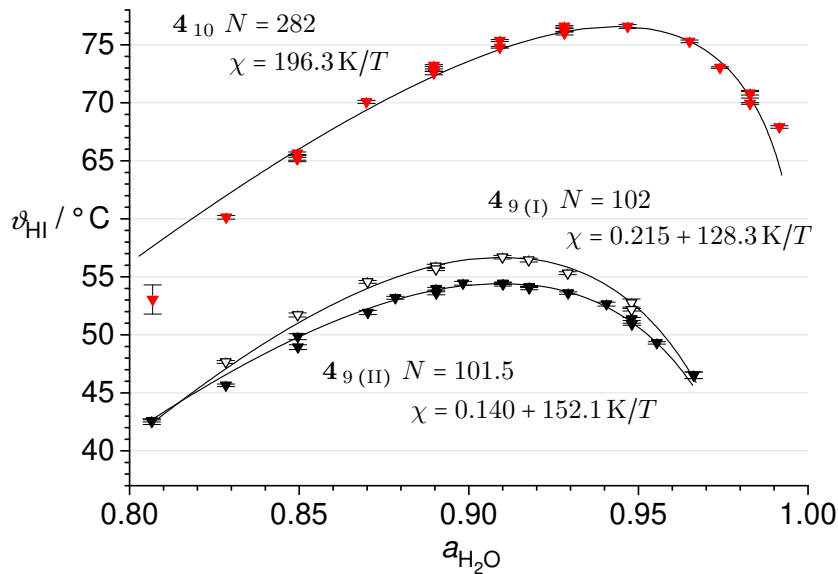


Abb. 4.1.: Klärtemperaturen von [3,10]-Demethylenedecyl-  $4_{10}$  und -nonylsulfonat  $4_9$  (I: neue Probe, II: wiederholte Messreihe) mit den angepassten FLORY-HUGGINS-Parametern der durchgezogenen Kurven.

schwere wird. Mit zunehmendem Molgewicht des Komplexes steigt offenbar die Klärtemperatur. In Komplexen, die polydisperses Demethylenen  $4$  enthalten, zerfallen flüssigkristalline Strukturen kürzerer Polyelektrolytketten deshalb vermutlich schon bei niedrigerer Temperatur als jene von Demethylenenalkylsulfonaten mit der größten Molmasse, welche somit den Klärpunkt der Probe bestimmen.

In Polymerlösungen geben die Randpunkt  $\varphi_1(T)$  und  $\varphi_2(T)$  die Zusammensetzung der beiden makroskopisch getrennten Phasen an, die bei der Temperatur  $T$  im Gleichgewicht stehen. Im hexagonalen Flüssigkristall hingegen besitzen die getrennten wässrigen und hydrophoben Bereiche nur kolloidale Größe. Gleichgewichte mit der Gas- oder angrenzenden Phasen werden deshalb vom Zustand der großen inneren Grenzfläche beeinflusst, der sich z. B. verändert, wenn der Komplex Wasser aufnimmt. Es verwundert also nicht, dass zwischen hexagonal flüssigkristallinen Strukturen an der unteren und oberen Phasengrenze im Gegensatz zur Polymerlösung kein Gleichgewicht herrscht.

Kühlen optisch vollständig isotrope [3,10]-Demethylenenalkylsulfonate langsam ab, beginnen die charakteristischen Fächertexturen der hexagonalen Phase (Abb. 3.4 a S. 23) erst zu wachsen, wenn der zuvor gemessene Klärpunkt bereits deutlich unterschritten ist (Abb. 3.5 S. 26). Geht die Temperatur jedoch bereits zurück solange noch Reste des Flüssigkristalls vorhanden sind, nimmt der flüssigkristalline Anteil in der Probe hingegen sofort wieder zu (Abb. 3.5 b). Die reine isotrope Phase ist demzufolge unterhalb der Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{HI}}$  bis hinab zu  $\vartheta_{\text{IH}}$  offenbar metastabil.

Werden Demethylenenalkylsulfonate schnell aus dem optisch isotropen Zustand abgekühlt, entstehen in den Flachkapillaren Zonen, die zwischen senkrecht gekreuzten Polfiltern nahezu ein-

heitlich gefärbt erscheinen, während die Randbereiche mit normaler Fächertextur ohne optische Vergrößerung weiß wirken (Abb. 3.4 c). Der Farbwechsel vom Roten ins Grüne beim Drehen der Kapillare um die Längsachse deutet an, dass Interferenzen des Lichtes, das den zweiten Polarisationsfilter passiert hat, die Färbung erzeugen. Der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl entsteht aber bereits in der Probe. Beim 2D-hexagonalen Flüssigkristall fallen die optische und die kristallographische c-Achse zusammen. Das elektrische Feld des ordentlichen Strahls ist daher radial zu den Mizellen orientiert, und jenes des außerordentlichen Strahls parallel zu deren Längsachsen. Werden die Mizellen der hexagonalen Phase um die Längsachse gedreht, verändern sich die Brechungsindizes in bezug auf einen hindurchgehenden Lichtstrahl kaum. Ein Kippen der c-Achse beeinflusst dagegen insbesondere den außerordentlichen Strahl. Die beobachtete Verfärbung der Kapillare beim Drehen, spricht also dafür, dass die c-Achse der hexagonalen Phase in den orientierten Bereichen nahezu senkrecht zur Längsachse und im wesentlichen parallel zur Eintrittsfläche der Flachkapillare gerichtet ist. Der RÖNTGENographische Nachweis der orientierten Phase unterblieb, weil das 0.1 mm dicke Glas der Flachkapillaren Cu K $\alpha$ -Strahlung praktisch vollständig absorbiert.

Tritt linear polarisiertes Licht senkrecht in die Flachkapillare mit dem orientierten Komplex ein, sind die Amplituden des ordentlichen und außerordentlichen Strahls etwa gleich groß, wenn Polarisationsrichtung und optische Achse einen Winkel von 45° einschließen. Ist der zweite Polfilter parallel zum ersten ausgerichtet, addieren sich jene durch die Doppelbrechung phasenverschobenen Anteile beider Strahlen, die den zweiten Polfilter passieren, bei senkrecht eingestellten Polarisatoren werden die Strahlanteile subtrahiert (Abb. 3.4 d). Variiert die Richtung der c-Achse in der hexagonalen Phase hingegen und sämtliche Orientierungen in der Kapillarebene sind ähnlich wahrscheinlich, weist die Probe bei allen Wellenlänge eine ungefähr gleiche Transmission auf (Abb. 3.25 a, b S. 66). Die ausgeprägte Modulation der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes spricht daher für eine große ausgerichtete Flüssigkristall-domäne.

In Gleichung (3.1) auf Seite 24 gibt  $k$  demzufolge den Gangunterschied in Vielfachen der Wellenlänge an, den die 0.2 mm dicke [3,10]-Decylsulfonat-Schicht zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugt, wobei der Achsenabschnitt von 1800 cm<sup>-1</sup> durch langwellige Absorptionen im Komplex entsteht, die außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegen. Im Komplex nimmt der Gangunterschied in Strahlrichtung nach jeweils 110.6 Wellenzyklen um eine Periode zu. Der Betrag der Doppelbrechung erreicht damit fast den dreifachen Wert von Eis.<sup>[15]</sup> Läge die optische Achse nicht, wie angenommen, parallel zur Frontfläche der Flachkapillare, wäre die Differenz der Brechzahlen von ordentlichem und außerordentlichem Strahl im [3,10]-Demethylenendecylsulfonat noch größer.

Es überrascht, dass große orientierte Bereiche entstehen, ohne dass die üblichen Voraussetzungen wie externe elektrische oder magnetische Felder, eine langsame und kontrollierte Kristallisation oder eine einheitliche und enge Molmassenverteilung wie für photonische Kristalle erfüllt sind. Im Gegenteil die Polykondensation erzeugt bei der Polyaminsynthese eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung. Die Ursache für die ausgerichtete Flüssigkristallstruktur könnte deshalb im Verlauf des Phasenübergangs liegen.

Schnell abgekühlte Demethylenalkylsulfonat-Proben mit großen einheitlich orientierten flüssigkristallinen Bereichen zeigen an den Rändern der Flachkapillare die gewöhnliche Textur. Da die spezifische Kapillaroberfläche an den Kanten am größten ist, und Wärme dort am schnellsten

nach außen abgeführt wird, dürfte der Flüssigkristall am Kapillarenrand zuerst entstehen und bevorzugt längere Demethylenketten enthalten, d. h. der Polyelektrolyt fraktioniert. Analog zu einer polydispersen Polymerlösung, deren kritischer Punkt von der Molmasseverteilung beeinflusst wird und nicht wie bei einheitlicher Molmasse bei der höchsten Temperatur innerhalb des 2-Phasengebiets liegt, könnte die Fraktionierung des Polyelektrolyten dazu führen, dass nach der Flüssigkristallbildung am Rand der Flachkapillare die Komplexzusammensetzung im Inneren der Kapillare dem kritischen Punkt nahe kommt. Am kritischen Punkt wird die Umwandlungswärme winzig, kleine Störungen, beispielsweise an Korngrenzen des Flüssigkristalls oder der Kapillarenwand, könnten den Phasenübergang behindern und dafür sorgen, dass einheitlich ausgerichteter Flüssigkristall entsteht. Ausgerichtete Bereiche in Proben, die bei 93 % bis 97 % rel. Luftfeuchtigkeit Wasser aufgenommen haben, d. h. wenn der Komplex sehr stabil ist, sind tendenziell etwas größer als bei geringerem Wassergehalt.

Wasserhaltiges [3,10]-Demethylennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> und homologe Komplexe mit längeren Alkylsulfonatketten bilden bei relativen Luftfechtigkeiten oberhalb von 80 % hexagonale flüssigkristalline Phasen, die jenen der früher untersuchten Ionenalkylsulfate ähneln. [3,10]-Demethylenalkylsulfonate halten längeren Messungen bei hoher rel. Luftfeuchtigkeit und Temperaturen von über 50 °C weitgehend stand. Die höchste Klärtemperatur des [3,10]-Demethylennonylsulfonats **4**<sub>9</sub> sank innerhalb einer Messzeit von fünf Wochen um ungefähr 2.6 K, ein wesentlicher Fortschritt gegenüber den Ionenalkylsulfaten, die unter solchen Bedingungen innerhalb von wenigen Stunden nahezu vollständig hydrolysieren.

Die Klärtemperatur der Komplexe steigt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsulfonats deutlich an, wird darüber hinaus aber wesentlich vom Wassergehalt im Komplex bestimmt, der gut reproduzierbar mittels der rel. Luftfeuchtigkeit eingestellt werden kann. Wasser, das der Komplex aus der Gasphase aufnimmt, bis Gleichgewicht herrscht, beeinflusst den Klärpunkt  $T_{\text{HI}}(a_{\text{H}_2\text{O}})$  in einer Weise, welche an die Grenze des 2-Phasengebietes im Phasendiagramm  $T(\varphi)$  einer Polymerlösung erinnert. Beim Übergang vom [3,10]-Demethylennonyl- **4**<sub>9</sub> zum -decylsulfonat **4**<sub>10</sub> steigt die maximale Klärtemperatur deutlich an, dabei verlagert sich das Maximum zu größerer rel. Luftfeuchtigkeit ganz analog, wie wenn in einer Polymerlösung die Molmasse des gelösten Makromoleküls zunähme.

Oberhalb der Klärtemperatur bilden die Demethylen-Komplexe und das darin enthaltene Wasser zumeist optisch isotrope Lösungen. Bei geringem Wassergehalt von etwa 18 %<sub>m</sub> konnte im Gleichgewicht mit hexagonalem [3,10]-Demethylennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> eine kubisch flächenzentrierte Phase nachgewiesen werden. Quellversuche legen nahe, dass der kubische Flüssigkristall mit zunehmender Luftfeuchtigkeit und bei niedrigerer Temperatur als die hexagonale Phase zerfällt und im [3,10]-Demethylendecylsulfonat **4**<sub>10</sub> vermutlich ebenfalls entsteht.

Die Phasengleichgewichte der [3,10]-Demethylenalkylsulfonate ähneln bei geringem Wassergehalt jenen der Diblockcopolymeren, jedoch sind die Ausmaße der Flüssigkristallstruktur wesentlich kleiner. Eine lamellare Phase konnte für die Demethylen-Komplexe jedoch nicht nachgewiesen werden, da sich die Komplexe vermutlich auf Grund der niedrigen Molmasse des Polyamins **4** schon auflösen, bevor ein entsprechender Wassergehalt erreicht ist. Deshalb liegt es nahe, dass der kubisch flächenzentrierte und der hexagonale Flüssigkristall beides inverse Phasen sind. Diese Vermutung untersucht das folgende Kapitel.

Sollen photoreaktive Farbstoffe in einen Komplex eingebaut und der Einfluss von deren Photoreaktion auf den Klärpunkt untersucht werden, bietet sich das [3,10]-Demethylennonylsulfonat



**4**<sub>9</sub> an, weil dessen stabile hexagonale flüssigkristalline Phase nur wenig oberhalb der Raumtemperatur in die isotrope Phase übergeht, und deshalb kaum thermische Zersetzungsreaktionen des Farbstoffs zu befürchten sind. Darüber hinaus ist die Eigenabsorption der Demethylienalkylsulfonate im UV deutlich kleiner als jene von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen, die Acrylat-, Styrenmonomere oder Alkylcarboxylate enthalten.

## 4.2. Innerer Bau der Flüssigkristallelementarzellen wasserhaltiger Demethylienalkylsulfonate

Die RÖNTGEN-Streuversuche zeigen, dass die wasserhaltigen [3,10]-Demethylienalkylsulfonate **4**<sub>m</sub> meist eine zweidimensional hexagonale (2D-hex.) Struktur besitzen. Für [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4**<sub>9</sub>, das auch bei geringem Wassergehalt untersucht wurde, konnte daneben eine kubisch flächenzentrierte Struktur nachgewiesen werden. Allein anhand dieser Ergebnisse lässt sich nicht entscheiden, ob die wässrigen Bestandteile oder hydrophobe Alkylketten das kontinuierliche Teilvolumen der Struktur füllen, da die Streubilder zweier zueinander inverser Strukturen nach dem BABINETschen Prinzip übereinstimmen. Die Frage soll mit Hilfe der Ergebnisse des Quellversuchs entschieden werden. Strukturen mit zusammenhängendem wässrigen Teilvolumen werden wie üblich als normale Phasen angesehen und jene, worin Alkylketten getrennte wässrige Bereiche umschließen, als inverse Phasen bezeichnet.

Mit steigendem Wassergehalt wird die Gitterkonstante  $a_{\text{hex}}$  der hexagonalen Elementarzelle größer. Die Struktur quillt auf, bis bei 98.5 % rel. Luftfeuchtigkeit der Komplex zu etwa einem Viertel aus Wasser besteht. Dass Wasser auch bei hohen Luftfeuchtigkeiten nur eine nachgeordnete Rolle innerhalb der Komplexstruktur spielt, ist ein erster Hinweis auf einen invers hexagonalen Flüssigkristall. Für die wasserärmere kubisch flächenzentrierte Struktur gilt dieses Argument in noch stärkerem Maße.

Die Größenverhältnisse innerhalb einer Elementarzelle werden für [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> mit Hilfe des im Quellversuch bestimmten Wassergehaltes abgeschätzt. Für die Dichten der Alkylketten und des Wasser werden dabei  $\rho_{\text{CH}_2} = 0.75 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$  angesetzt. Der Volumenanteil der Ammonium- und Sulfonatgruppen wird mit der Dichte von Ammoniumsulfatmonohydrat ( $1.41 \text{ g/cm}^3$ ) abgeschätzt und zum wässrigen Teilvolumen hinzugezählt. Die angegebenen Längen der Alkylketten sind mit  $1.547 \text{ \AA}$  C-C-Bindungsabstand<sup>[85]</sup> und Bindungswinkeln von  $109.5^\circ$  berechnet. Sämtliche Methylen- und Methylgruppen werden dem hydrophoben Anteil zugeschlagen.

Die Streudaten der optisch anisotropen Proben mit hexagonaler Struktur enthalten keinen Reflex, der auf einen charakteristischen Abstand senkrecht zur Basisfläche des Gitters hindeutet. Entlang dieser Achse ist der Aufbau demnach weitgehend homogen, so dass die wässrigen und hydrophoben Volumenanteile  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$  bzw.  $\varphi_{\text{CH}_2}$  im Flüssigkristall mit den Flächenanteilen beider Teilvolumen an der Elementarzellengrundfläche übereinstimmen. Damit ergibt sich der Radius der Röhren im hexagonalen Gitter aus der Seitenlänge der Elementarzelle  $a_{\text{hex}}$ :

$$r_{\text{x, hex}} = a_{\text{hex}} \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \varphi_{\text{x}}}, \quad \text{x} \dots \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2. \quad (4.3)$$

Denkt man sich das Volumen jener Alkylreste, die auf ein Ionenpaar aus Ammonium- und Sulfonatgruppe entfallen, als gleichmäßig dicke Schicht über dem hydrophoben Anteil der Ele-

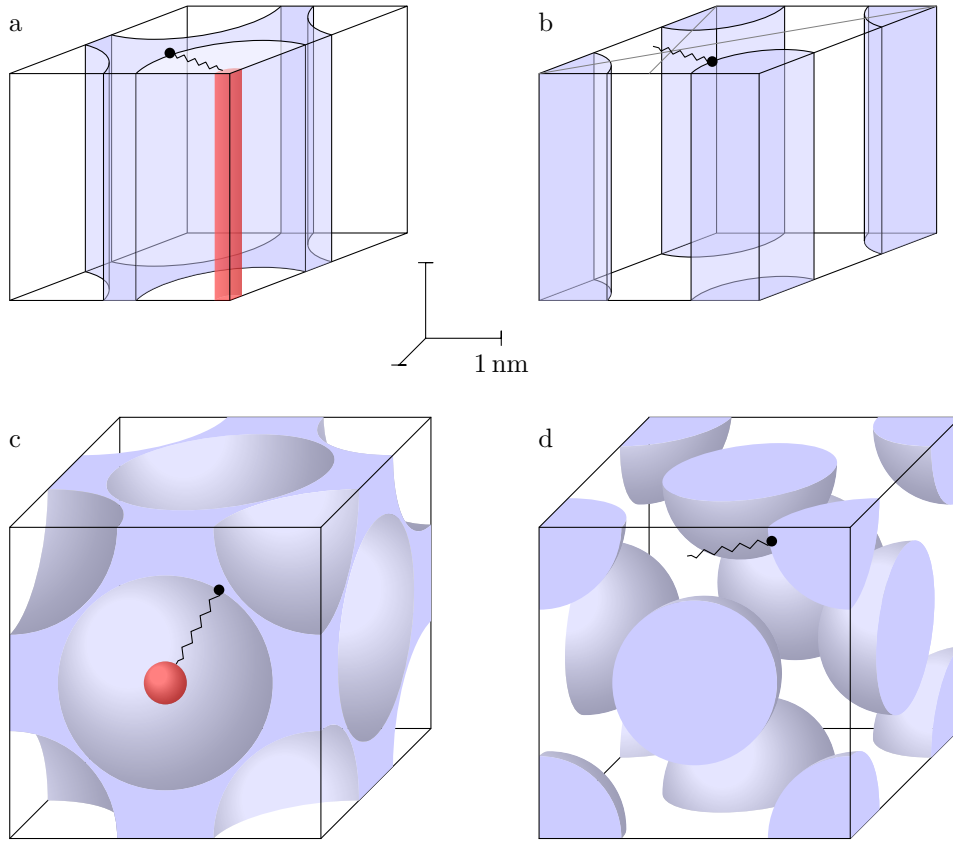


Abb. 4.2.: Die Elementarzellen von [3,10]-Demethylnonylsulfonate **4**<sub>9</sub>, deren Größe und Symmetrie aus den RÖNTGEN-Daten bestimmt wurde, werden anhand des im Quellversuch ermittelten Wassergehaltes in wässrige (blau) und hydrophobe Bereiche (ungefärbt) unterteilt: (a) für den normalen und (b) inversen 2D-hex. Flüssigkristall bei 93.2 % rel. Luftfeuchtigkeit, (c) für die normale und (d) inverse kubisch flächenzentrierte flüssigkristalline Struktur bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit. Ein schwarz dargestelltes Nonylsulfonation deutet in allen vier Elementarzellen die Konturlänge der Tensidreste an. In den normalen Strukturen (a, c) erreichen die Nonylreste die rot markierten Bereiche im hydrophoben Teilvolumen nicht.

mentarzellengrundfläche  $A_{\text{CH}_2}$  verteilt, kann die innere Grenzfläche pro Ionenpaar  $A_{\text{IP}}$  aus der Schichthöhe und dem Röhrenradius berechnet werden:

$$A_{\text{IP, hex}} = 2\pi \frac{M_{\text{CH}_2} \varrho_{\text{CH}_2}}{N_{\text{L}} A_{\text{CH}_2}} r_{\text{x, hex}}. \quad (4.4)$$

Der Mizellradius  $r_{\text{CH}_2, \text{hex}}$  in einer hexagonalen Struktur aus Fadenmizellen, die von Kopfgruppen und Wasser umgeben sind, läge abhängig vom Wassergehalt zwischen 1.23 nm und 1.25 nm (Tab. 4.1). Im [3,10]-Demethylnonylsulfonat **4**<sub>9</sub> ( $M_{\text{CH}_2} = 233.458 \text{ g/mol}_{\text{IP}}$ ) würde der ungefähr 1.14 nm lange Nonylrest den Mittelpunkt derartig großer Mizellen nicht erreichen (Abb. 4.2 a) und die Länge der Decamethylenkette des Ionens bliebe weit hinter dem Mizelldurchmesser zurück.

Tab. 4.1.: Mizellradien  $r_{\text{CH}_2}$ ,  $r_{\text{H}_2\text{O}}$  im normalen oder inversen Gitter und der Platzbedarf  $A_{\text{IP}}$  eines Ionenpaares auf der inneren Grenzfläche für [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> im Dampfdruckgleichgewicht ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) mit NaCl-Lösungen ( $c_{\text{NaCl}}$ ) berechnet aus dem Wassergehalt  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  im Komplex und den Gitterkonstanten  $a_{\text{EZ}}$  der kubisch flächenzentrierten (kfz) oder 2D-hexagonalen Elementarzelle, daneben sind der abgeschätzte Volumenanteil  $\varphi_{\text{CH}_2}$  der Alkylreste im Komplex (siehe Text) und deren kleinste bzw. größte halbe Schichtstärken  $l_{\text{min}}$  und  $l_{\text{max}}$  in den inversen Phasen angegeben.

Salzlösung		Komplex			normales		inverses				Gitter
$c_{\text{NaCl}}$ mol/kg	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ —	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ —	$\varphi_{\text{CH}_2}$ —	$a_{\text{EZ}}$ nm	$r_{\text{CH}_2}$ nm	$A_{\text{IP}}$ Å <sup>2</sup>	$r_{\text{H}_2\text{O}}$ nm	$A_{\text{IP}}$ Å <sup>2</sup>	$l_{\text{min}}$ nm	$l_{\text{max}}$ nm	
5	0.807	0.181	0.690	4.115	1.421	109.1	1.089	64.1	0.366	0.969	kfz
5	0.807	0.181	0.690	2.875	1.253	82.5	0.841	55.3	0.596	0.819	2D-hex.
2	0.932	0.226	0.656	2.91	1.237	83.5	0.896	60.5	0.559	0.784	
1	0.967	0.246	0.641	2.92	1.228	84.2	0.919	63.0	0.542	0.767	

Im invers hexagonalen Gitter umschließen Wasserröhren die Kanten längs der  $c$ -Achse. Zwei gleichseitige Dreiecke mit gemeinsamer Kante bilden die Grundfläche der Elementarzelle. Die Kopfgruppen sitzen am Rande der Wasserröhren, und die Tensidketten müssen den Raum bis zum Schnittpunkt der Mittelsenkrechten eines der gleichseitigen Dreiecke ausfüllen ( $l_{\text{max}}$ , Tab. 4.1, Abb. 4.2 b). An den Außenkanten der Elementarzelle ist die vom Tensidrest zu überbrückende Distanz etwas kürzer ( $l_{\text{min}}$ ):

$$l_{\text{min, hex}} = \frac{a_{\text{hex}}}{2} - r_{\text{H}_2\text{O, hex}} \quad l_{\text{max, hex}} = \frac{a_{\text{hex}}}{\sqrt{3}} - r_{\text{H}_2\text{O, hex}} \quad (4.5)$$

Alle berechneten Abstände in der invers hexagonalen Struktur vertragen sich mit der Konturlänge einer Nonylkette.

Für die wasserärmere optisch isotrope Phase wird angenommen, dass vier Kugelmizellen die Gitterplätze in der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle besetzen. Der Mizellradius ergibt sich aus dem Volumenanteil des Mizelleninhalts:

$$r_{\text{x, kub}} = a_{\text{kub}} \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi} \varphi_{\text{x}}} \quad (4.6)$$

und ist mit  $r_{\text{CH}_2, \text{kub}} = 1.42 \text{ nm}$  für Nonylsulfonatketten viel zu groß (Abb. 4.2 c).

In der inversen kubischen Phase füllen die Tensidreste zumindest jenen Teil des Gitters aus, der näher an der inversen Mizelle mit der eigenen Kopfgruppe als an allen benachbarten liegt. Jede Mizelle hat zwölf nächste Nachbarn. Der halbe Mizellabstand ist entlang der Flächendiagonalen am geringsten ( $l_{\text{min, kub}}$ ) und parallel zu den Kanten der Elementarzelle maximal ( $l_{\text{max, kub}}$ ):

$$l_{\text{min, kub}} = \frac{a_{\text{kub}}}{\sqrt{8}} - r_{\text{H}_2\text{O, kub}}, \quad l_{\text{max, kub}} = \frac{a_{\text{kub}}}{2} - r_{\text{H}_2\text{O, kub}}. \quad (4.7)$$

Beide Distanzen kann eine Nonylkette überbrücken. Der kurze Abstand  $l_{\text{min, kub}} = 3.66 \text{ Å}$  von etwa einem Drittel der Konturlänge spricht dafür, dass die Nonylketten entlang der Flächendiagonalen in die nächste Umgebung der Nachbarmizelle eindringen.

Die Ionenpaare verteilen sich in der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle auf vier inverse Kugelmizellen, deren Aggregationszahl aus dem hydrophoben Volumenanteil  $\varphi_{\text{CH}_2}$  und der Gitterkonstanten  $a_{\text{kub}}$  berechnet werden kann:

$$N_{\text{Agg}} = \frac{a_{\text{kub}}^3 \varphi_{\text{CH}_2}}{4 M_{\text{CH}_2}} N_{\text{L}}. \quad (4.8)$$

Bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit sind im Mittel 23.25 Ionenpaare um eine inverse Mizelle gruppiert, d. h. nur etwa drei Ammonium- und drei Sulfonatgruppen in jedem Oktanten eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen Achsen vom Zentrum der Mizelle ausgehen. Jede dieser drei Wiederholungseinheiten von **4**<sub>9</sub> dürfte mit Blick auf die dreizählige Rotationssymmetrie des Würfels ein weitgehend identisches Teilvolumen ausfüllen, das flache ( $l_{\text{min}}$ ) und tiefe Bereiche ( $l_{\text{max}}$ ) einschließt.

Beide Kopfgruppen eines Ionenpaars beanspruchen zusammen  $64.1 \text{ \AA}^2$  an innerer Grenzfläche. Setzt man die Wurzel des Platzbedarfs dem mittleren Abstand zur nächsten identischen Kopfgruppe gleich, überschreitet dieser bereits die Konturlänge der 1,3-Diammoniopropankette ( $l \approx 6.3 \text{ \AA}$ ) im [3,10]-Ionen **4**. Die Decamethylenkette des [3,10]-Ionens **4** hingegen überbrückt den kurzen Abstand ( $2l_{\text{min}}$ ) zwischen zwei inversen Mizellen hingegen problemlos. Insoweit ergeben sich aus der Struktur des Ionens, anders als bei Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte, wie z. B. beim Poly-(dodecyltrimethyl-ammonium)-acrylat, <sup>[20,21]</sup> kaum Beschränkungen für den Bau des Flüssigkristalls. Das gilt auch für die invers hexagonale Phase, wie die in Tab. 4.1 zusammengefassten Werte zeigen.

Der Komplex bildet bei niedriger Luftfeuchtigkeit ein invers kubisch flächenzentriertes Gitter und geht mit steigendem Wassergehalt in eine zweidimensional invers hexagonale Phase über. Am Phasenübergang bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit, wurde die Größe der inversen Mizellen für beide Gitter aus dem mittleren Wassergehalt berechnet. Tatsächlich liegt die wasserärmere kubische Struktur aber neben der wasserreicheren hexagonalen Phase vor. Die Radien der inversen Kugelmizellen im Gleichgewicht mit 5 mol/kg NaCl-Lösung werden demnach überschätzt, und jene der Wasserröhren sind etwas zu klein.

Im hexagonalen Gitter des [3,10]-Demethylienonnylsulfonats **4**<sub>9</sub> haben die Mittelachsen der Wasserröhren bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit einen Abstand von 2.88 nm. Die inversen Kugelmizellen im kubisch flächenzentrierten Flüssigkristall sind in der kristallographischen (111)-Ebene, die auch die Flächendiagonalen einschließt, ebenfalls hexagonal gepackt. Der Mittelpunktsabstand der Mizellen ist mit 2.91 nm nur wenig größer als in der hexagonalen Phase. Steigt der Wassergehalt im kubischen Gitter, könnte der Radius der wassergefüllten Kugeln zunehmen und jenen Platz weiter einschränken, der den Alkylresten zwischen den inversen Mizellen längs der Flächendiagonalen verbleibt. Der Komplex scheint diesem Zwang auszuweichen, indem sich benachbarte (111)-Flächen in entgegengesetzter Richtung senkrecht zur Raumdiagonale der Elementarzelle verschieben. Dabei nimmt der Abstand zwischen den inversen Mizellen gegenüberliegender Schichten ab, die Alkylketten werden vollständig aus den Lücken verdrängt und das wässrige Teilvolumen verschmilzt längs der Raumdiagonalen zu Röhren, wobei die zweidimensional hexagonale Phase entsteht.

Die Kettenlänge der Alkylsulfonate bestimmt den Aufbau, die Ausmaße und das Verhalten der flüssigkristallinen Demethylienonnylsulfonate offenbar wesentlich. So verändert der Übergang von der kubischen zur hexagonalen Phase im [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> den Radius

der wässrigen Teilräume kaum, obwohl die Phasenumwandlung mit einem merklichen Anstieg des Wassergehaltes einhergeht (Abb. 3.2 S. 21). Beim [3,10]-Demethylenendecylsulfonat **4**<sub>10</sub> wandert die Stufe in der Quellisotherme zu einer rel. Luftfeuchtigkeit von ungefähr 82 % (Abb. 3.3 S. 22). Das Stabilitätsmaximum der hexagonalen Phase mit der höchsten Klärtemperatur verschiebt sich für das [3,10]-Demethylenendecylsulfonat **4**<sub>10</sub> gegenüber dem Nonylsulfonatkomplex **4**<sub>9</sub> ebenfalls zu einer höheren Luftfeuchtigkeit (Abb. 3.6 S. 27).

Parallel zur Klärtemperatur der hexagonalen Demethylenkomplexe bei 93.2 % rel. Luftfeuchtigkeit nimmt mit wachsender Länge des Alkylsulfonats auch der Netzebenenabstand  $d_{10}$  zu (Abb. 3.7). Wird die Gitterkonstante der [3,10]-Demethylenalkylsulfonate **4**<sub>*m*</sub> auf die Kettenlänge Null extrapoliert, ergibt sich für eine Elementarzelle, die ausschließlich den wässrigen Anteil enthält, ein Netzebenenabstand  $d_{10}|_{m=0} = 0.924 \text{ nm}$ . Die Grundfläche der hypothetischen Elementarzelle wäre mit  $0.986 \text{ nm}^2$  zweieinhalb mal kleiner als jene Fläche, die das Wasser in der Elementarzelle des [3,10]-Demethylennonylsulfonats **4**<sub>9</sub> bedeckt. Der Vergleich deutet an, dass der Wassergehalt in hexagonalen [3,10]-Demethylenkomplexen **4**<sub>*m*</sub> bei konstanter Luftfeuchtigkeit mit der Kettenlänge *m* des Alkylsulfonats ansteigt. Der Umstand, dass der Wassergehalt mit zunehmender Länge der hydrophoben Tensidreste in der hexagonalen Elementarzelle überproportional wächst, erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich.

Das beobachtete Verhalten wird verständlich, wenn man die zunehmende Kettenlänge mit den charakteristischen Größen der Elementarzelle in Beziehung setzt. Die Volumenbrüche  $\varphi_x$  stimmen im 2D-hexagonalen Gitter mit den mittleren Flächenanteilen überein, die beide Teilvolumina in der Gitterbasisfläche belegen. Die Grundfläche der Elementarzelle wächst quadratisch mit dem Netzebenenabstand, das hydrophobe Teilvolumen hingegen linear mit der Kettenlänge des Alkylsulfonats. Nimmt man an, dass der Netzebenenabstand näherungsweise ebenfalls linear von der Kettenlänge abhängt, wächst die Elementarzellengrundfläche überproportional zu Länge und Volumen der Tensidketten. Die dadurch entstandenen Lücken füllt das Wasser auf.

Dimethylennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> bildet bei rel. Luftfeuchtenheiten zwischen 80.7 % und 96.7 % einen invers 2D-hexagonalen Flüssigkristall, der bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit mit einer invers kubisch flächenzentrierten flüssigkristallinen Phase im Gleichgewicht steht. Die Nonylreste des Tensids und die hydrophoben Abschnitte der Polymerkette füllen in beiden Strukturen das zusammenhängende Teilvolumen des Flüssigkristalls aus. Wasser ist darin in Röhren oder Kugeln eingeschlossen. Ein kontinuierliches wässriges Teilvolumen hätte hingegen zur Folge, dass sich die hydrophoben Alkylreste zu Faden- oder Kugelmizellen zusammenlagern müssten. In beiden Fällen überstiege der Mizellradius aufgrund des niedrigen Wassergehaltes im Komplex jedoch die Konturlänge einer Nonylsulfonatkette. Elementarzellen mit kontinuierlichem wässrigem Teilvolumen, deren Größe und Gestalt mit den RÖNTGEN-Streu- und Quelldaten im Einklang stünde, können somit nahezu sicher ausgeschlossen werden. Der lineare Anstieg des Netzebenenabstandes  $d_{10}$  und der Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{HI}}$  mit der Kettenlänge *m* des Alkylsulfonats (Abb. 3.7 S. 28) deuten daraufhin, dass die untersuchten flüssigkristallinen Demethylenalkylsulfonate **4**<sub>*m*</sub> ähnliche Strukturen wie das Demethylennonylsulfonat **4**<sub>9</sub> besitzen.

### 4.3. Auswahl und Synthese der Bisthienylcyclopentene

In den zuerst für diese Arbeit synthetisierten, geschützten Bisthienylcyclopentencarbonsäuren **12** und **16** sind die Alkylreste über Ethinylgruppen an den Chromophor gebunden. Die steife Ver-

knüpfung mit den reaktiven Kohlenstoffatomen beider Thiophenringe in **12** sollte die konrotatorische Bewegung auf die Substituenten übertragen, um die Molekülgestalt beim photochemischen Ringschluss nachhaltig zu verändern. Nebenreaktionen, die parallel zur Photozyklisierung ablaufen, verbrauchen jedoch beträchtliche Farbstoffanteile und stellen ein häufiges Schalten zwischen den Photoisomeren infrage. Hinzu kommt, dass Carbonsäuren schwächer sauer als Alkylsulfonsäuren reagieren und von diesen gegebenenfalls aus der ionischen Bindung zum Demethylien verdrängt werden könnten. Weitere Bisthienylcyclopentencarbonsäuren wurden deshalb nicht hergestellt.

Sulfonatsubstituierte 3-Bromthiophene erlauben keine direkte lithiumorganische Kupplung mit Octafluorocyclopenten, und Bisthienylcyclopentensulfonate<sup>[86]</sup> sind entsprechend selten beschrieben. In der Regel werden die Sulfonatgruppen erst nach der Synthese des Chromophors ins Molekül eingebaut, teilweise aber über ein quartäres Stickstoffatom mit dem Chromophor verknüpft, wobei zwitterionische Bisthienylcyclopentene<sup>[87]</sup> entstehen. Diese dürften auf Grund der Ladungskompensation innerhalb des Moleküls weniger fest als ein anionischer Chromophor an das Demethylien binden.

Die beiden Bis(ethinylthienyl)cyclopentene **21** und **24** wurden als Kernchromophore für die hier durchgeführten Untersuchungen hergestellt und zunächst mit 10-(5-Iodthienyl)decansulfonat **35** gekuppelt. Das  $\pi$ -System des Farbstoffs wird dabei zum Bis-[(2-thienylethinyl)thienyl]cyclopenten erweitert. Ungeachtet der literaturbekannten Photozyklisierung des Bis-[2-(phenylethinyl)-thienyl]cyclopentens<sup>[53]</sup> wurde die doppelte SONOGASHIRA-Kupplung des Kernchromophors mit 2-Iodthiophen einer Reaktion mit Iodbenzen vorgezogen, da die Thiophene schneller und vollständig reagieren.

So unwesentlich der Austausch einer Phenylgruppe gegen einen Thienylrest auf den ersten Blick erscheint, die Bis-[2-(2-thienylethinyl)-3-thienyl]cyclopentene **37** und **38** fluoreszieren anstelle einer Photozyklisierung nur gelb. Das Bis-[2-methyl-5-(2-thienylethinyl)-3-thienyl]cyclopenten **36** ist hingegen photochrom, aber ausgeprägte Nebenreaktionen begleiten den Ringschluss. Auch diese Substanz wurde deshalb weder in Demethylienalkylsulfonate eingebaut, noch deren Photoreaktion näher untersucht.

Die ausbleibende Photozyklisierung könnte einer zu niedrigen Energie ( $\lambda_{\text{Abs.}} \leq 400 \text{ nm}$ ) des ersten angeregten Singulettzustandes von **37** und **38** geschuldet sein.<sup>[88,89]</sup> Hingegen kommt ein intermolekularer FÖRSTERScher Energietransfer als Ursache für die ausbleibende Photoreaktion der Chromophore in verdünnter Lösung kaum in Betracht. Dennoch ist ein Vergleich mit auf 2 nm großen Goldpartikeln verankerten Bisthienylcyclopenten<sup>[90]</sup> aufschlussreich. Jeweils ein Thiophenring der dort beschriebenen Farbstoffe wird in 5-Stellung über Phenyl- oder Thienylreste an die Oberfläche der Goldpartikel gebunden. Die Quantenausbeute ist für den Ringschluss der phenylsubstituierten Verbindung etwas geringer als bei einzeln gelösten Farbstoffmolekülen. Dagegen unterdrückt der Energietransfer zum Oberflächenplasmon des Goldteilchens die Photozyklisierung des thienylsubstituierten Derivats weitgehend. Offenbar verändert der Austausch eines Phenylrestes gegen einen Thiophenring die elektronische Struktur der Bisthienylcyclopentene soweit, dass der Ringschluss unterbleibt. Auch wenn sich die wirksamen Mechanismen unterscheiden, zeigt dieses Beispiel, dass die alleinige Fluoreszenz der Bis-[2-(2-thienylethinyl)-3-thienyl]cyclopentene **37** und **38** durchaus mit den Literaturangaben zum Ringschluss der Bis-[2-(phenylethinyl)-3-thienyl]cyclopentene<sup>[53]</sup> vereinbar ist.

Beim Bis-[5-(2-thienylethynyl)-3-thienyl]cyclopenten **36** gehen ebenso beträchtliche Farbstoffanteile durch Nebenreaktionen der Photozyklisierung verloren wie für die Bis(ethinyl-3-thienyl)cyclopentene **12** und **16**. Der Substanzverlust begrenzt zum Einen die Zahl der möglichen photochemischen Schaltzyklen. Darüber hinaus müsste, falls das Belichten die Phasenübergangtemperatur im Komplex tatsächlich beeinflusste, untersucht werden, ob der Ringschluss oder eine Nebenreaktion den Effekt auslöst.

Anstelle einer Kupplung unter Erhalt der Dreifachbindung wurden die Ethinylgruppen der Kernchromophore **21** und **24** in einer HUISGEN-SHARPLESS-Cycloaddition mit Alkylaziden umgesetzt. Diese häufige angewandte stabile Verknüpfung zum 1,2,3-Triazol wurde mittlerweile auch zur Synthese anderer Bisthienylcyclopentene genutzt.<sup>[91,92]</sup> Natrium-4-azidobutansulfonat bot sich als Reagenz für die Kupplung der Bis(ethinylthienyl)cyclopentene **21**, **24** und **32** mit Sulfonatgruppen an. Zwar sind Butylketten vergleichsweise kurz, aber das Azidobutansulfonat entsteht aus  $\delta$ -Butansulton und Natriumazid, ohne dass zusätzliches niedermolekulares Salz freigesetzt wird, das ansonsten im Verlauf der Aufarbeitung abgetrennt werden müsste. Von den drei synthetisierten Farbstoffen mit Triazolylbutansulfonatresten erwies sich die phenylsubstituierte Verbindung **42** bei Raumtemperatur als instabil. Für die Bis(triazolylthienyl)cyclopentene **40** und **41** hingegen verlief die Photozyklisierung einheitlicher als bei den Bis(ethinyl-3-thienyl)cyclopenten.

In der Synthese des Bis[2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]cyclopentens **49** wurden beide Decylketten mit dem Thiophenring verknüpft, nachdem sich deprotoniertes 2-Brom-5-methylthiophen ins 3-Brom-5-methyl-2-thienylat umgelagert hatte. Auf die destillative Trennung vom überschüssigen 1,10-Dibromdecan folgen lediglich zwei weitere Syntheseschritte: die doppelte Kupplung mit Octafluorocyclopenten und der Ersatz des endständigen Broms durch Sulfonatreste. Der Reaktionsweg ist damit vergleichsweise kurz, aber mit vier Äquivalenten Lithiumorganyl pro hergestelltem Farbstoffmolekül noch immer aufwendig. Das dabei gebildete  $\pi$ -Elektronensystem entspricht der Minimalvariante eines Bisthienylcyclopentens, dessen Ringschluss zum rot gefärbten Photoprodukt auf den ersten Blick einheitlich genug verlief, um die Photoreaktion in Lösung und im Komplex näher zu untersuchen.

Die Reinigung von **49** zeigte eher zufällig, dass Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe Farbstoffe, die Alkylketten tragen, gut in ihre Struktur einbauen. Im letzten Reaktionsschritt muss der wässrigen Natriumsulfit-Lösung CTAB zugesetzt werden, damit sich das eingesetzte Alkylbromid **44** darin löst. Der Versuch, das Tensid beim Aufarbeiten des Reaktionsgemischs als Polyacrylsäure-Komplex zu fällen und damit vom gelösten Farbstoff zu trennen, schlug fehl. Stattdessen riss der Komplex den anionischen Farbstoff trotz identischer Ladung des Polyelektrolyten vollständig mit. Dieses überraschende Ergebnis steht im Kontrast zum 4-[2-(4-Biphenyl)ethenyl)-N-methylpyridinium-Kation, das sich beim Umfällen von Poly(myristyltriethylammoniumacrylat) aus Methanol vollständig in Wasser löst.<sup>[31]</sup> An den aromatischen Chromophor gebundene Tensidreste fördern den Einbau in den Komplex offenbar beträchtlich.

#### 4.4. Photoreaktionen der Bisthienylcyclopentene

Bisthienylcyclopentene, die mit dem Kernchromophor konjugierte Dreifachbindungen enthalten, zeigen schon beim einfachen UV-Belichten deutliche Nebenreaktionen. Die Photoisomerisierung wurde deshalb nur für den mit Decylsulfonatketten verknüpften Chromophor **49** und die triazolsubstituierten Bisthienylcyclopentene **40** und **41** näher untersucht. Werden verdünnte Lösun-

gen der drei Substanzen in Methanol belichtet, treten deutliche Stabilitätsunterschiede zu Tage. So begleiten Nebenreaktionen den Ringschluss (Abb. 3.10 S. 39, Abb. 3.11 S. 41), wenn größere Substituenten an den reaktiven 2-Kohlenstoffen der Thiophenringe gebunden sind. Das Bis-(2-methyl-5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopenten **40** trägt an den reaktiven Positionen dagegen nur Methylgruppen, und die Triazolreste sind ins  $\pi$ -System beider Photoisomere einbezogen, was die Nebenreaktion deutlich zurückdrängt (Abb. 3.11 S. 3.11).

Die Photozyklisierung der Bisthienylcyclopentene ist eine schnelle Reaktion.<sup>[93–95]</sup> Auch im Polymerfilm entsteht die Einfachbindung zwischen zwei 2-Methyl-3-thienylresten innerhalb weniger Picosekunden nach der Lichtabsorption.<sup>[96]</sup> Beide Substituenten in 2-Stellung der Thienylgruppen wandern beim konrotatorischen Ringschluss auf entgegengesetzte Seiten der Molekülebene. Große starre Reste dürften Schwierigkeiten haben, sich ebenso schnell zu bewegen. Ein verzögerter Ringschluss erhöht die Lebensdauer reaktiver Strukturen und böte Gelegenheit zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. Dies könnte eine Ursache für den uneinheitlichen Reaktionsverlauf sein, wenn **41** und **49** mit UV-Licht zum Ringschluss angeregt werden.

Die Ringöffnung des zyklischen Isomers **41<sub>c</sub>** mit sichtbarem Licht läuft hingegen eindeutig, aber die Färbung verschwindet schneller als bei den anderen beiden Farbstoffen **40<sub>c</sub>** und **49<sub>c</sub>**. Der zügige Verlauf könnte auf mechanische Spannungen in der Umgebung beider Triazolylreste beruhen, die im zyklischen Isomer **41<sub>c</sub>** auf engem Raum fast senkrecht zum restlichen Molekül ausgerichtet sind. Literaturdaten<sup>[53]</sup> zeigen, dass auch die Ringöffnung des Bis-[2-(phenylethynyl)-3-thienyl]-cyclopentens mit höherer Quantenausbeute als beim 2-Methylderivat abläuft. Der Platzbedarf der Triazolylreste in der Umgebung des photochemisch geschlossenen Cyclohexadienrings dürfte dabei noch größer als jener der Ethinylgruppen sein.

Längere Belichtungsversuche wurden ausschließlich mit dem Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopenten **40** durchgeführt. Für die beiden anderen Farbstoffe **41** und **49** erschienen die erwartbaren Substanzverluste beim langen Belichten zu groß. Zudem reicht nur UV-Licht von 254 nm das zyklische Isomer **49<sub>c</sub>** im photostationären Zustand nennenswert an.

Die Farbstoffkonzentration von **40** wurde für die Messung in wässrigem CTAB gegenüber jener in Methanol erhöht, um den realen Bedingungen im Komplex möglichst nahe zu kommen. Die Absorption aller im Reaktionsverlauf gemessenen Spektren muss für die Auswertung jedoch linear von der Konzentration abhängen, sollte also bevorzugt unter eins liegen und darf zwei keinesfalls überschreiten. Die Schichtdicke der Proben wurde deshalb auf 0.2 mm reduziert.

Belichtet wurden die Proben direkt im UV-Spektrometer, damit innerhalb einer Messreihe immer Spektren vom gleichen Probenausschnitt gemessen werden. Das Bestrahlungslicht wurde während der Spektrenaufnahme jeweils abgeschaltet. Als Lichtquelle kamen im Sinne eines einfachen mechanischen und optischen Aufbaus damit nur Leuchtdioden in Frage. Das grüne Licht von 520 nm zur Ringöffnung war auf eine möglichst große Absorption der drei untersuchten zyklischen Isomere abgestimmt. Die UV-Wellenlänge von 380 nm ergab sich aus dem Wunsch nach einer preiswerten und mit minimalem elektrischen Aufwand schaltbaren Leuchtdiode.

Im Ergebnis der Versuche erwies sich die Abstimmung des grünen Lichts auf eine möglichst große Absorption als nachteilig. Tritt Licht von 520 nm in eine stark gefärbte Probe ein, nimmt die Intensität in den oberflächennahen Schichten stark ab. Die anfangs nahezu konstante Geschwindigkeit der Ringöffnung (Abb. 3.13 S. 45) spricht dafür, dass sich der Lichtstrahl regelrecht durch die photochrome Probe bohrt. Der Reaktionsverlauf ließ sich dementsprechend nicht mit einem einfachen Zeitgesetz beschreiben, das eine Absorptionswahrscheinlichkeit voraussetzt, die kaum



von der Eindringtiefe des Lichts in die Probe abhängt. Beim Ringschluss mit UV-Licht war diese Voraussetzung für ein Zeitgesetz erster Ordnung hingegen erfüllt.

Für Bisthienylcyclopentene werden in der Literatur zwei Konformationen unterschieden.<sup>[58]</sup> Die syn-Form, mit einer senkrecht zur zentralen Doppelbindung orientierten Spiegelebene, wird als photochemisch inaktiv angesehen. Das zyklische Photoisomer entsteht nur aus dem anti-Konformer (vgl. Schema 4.1), in dem die zweizählige Drehachse durch Doppelbindung und C4-Atom des Cyclopentenrings die Produktsymmetrie vorwegnimmt. Werden für ein Bisthienylcyclopenten Schaltzyklen gezählt, wird in der Regel belichtet, bis das farbige zyklische Isomer 90 % der Konzentration im photostationären Zustand erreicht hat. Für optische Speicher oder Schalter scheint diese Umsatzschwelle sinnvoll gewählt. Zeitkonstanten für parallele Reaktionen, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen, lassen sich hingegen umso zuverlässiger bestimmen, je näher die letzten Messpunkte dem photostationären Zustand kommen.

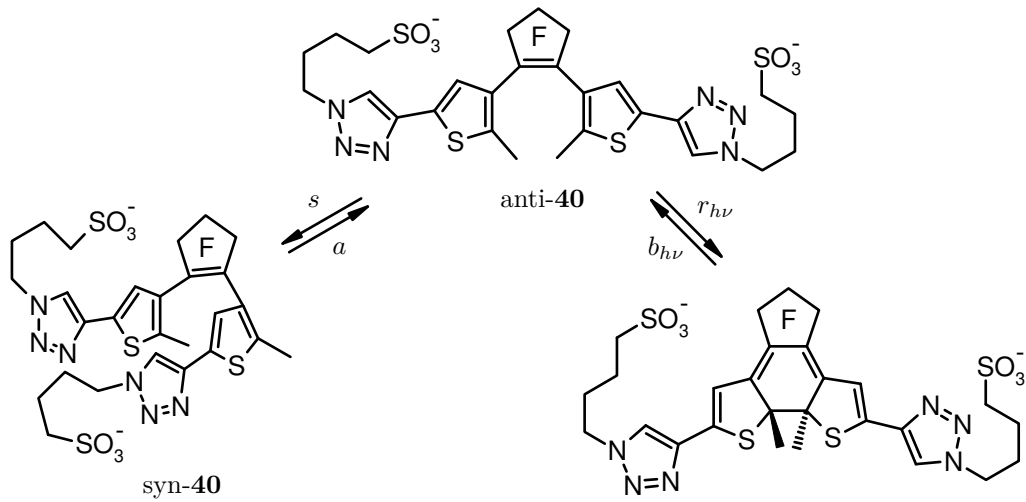
#### 4.4.1. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** in CTAB

Wird **40** in wässriger CTAB-Lösung mit 380 nm belichtet (Abb. 3.13 S. 45), nimmt die sichtbare Absorption nach zwei Stunden kaum noch zu. Nach dem Zerlegen der gesammelten Spektren in linear unabhängige Anteile (vgl. Kap. 7.2), zeigt der zweite Zeitverlauf jedoch, dass der photostationäre Zustand erst nach ungefähr der doppelten Belichtungszeit erreicht ist. Die vergleichsweise lange Reaktionsdauer dürfte der kleinen Bestrahlungsleistung von unter 4 mW geschuldet sein.

Die Geschwindigkeit der Photoreaktion lässt sich im Wesentlichen mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen beschreiben. Beide Reaktionsanteile verändern das Absorptionsspektrum der Lösung oberhalb von 350 nm auf ähnliche Weise, und die Ringöffnung mit grünem Licht läuft für beide Spektrenanteile mit nahezu einheitlicher Geschwindigkeit ab. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass bei der schnellen und der langsamen Reaktion das selbe zyklische Produkt entsteht, und die Ursache der unterschiedlichen Zeitkonstanten wahrscheinlich auf Seiten des Ausgangsstoffs liegt.

In der mikroheterogenen CTAB-Lösung könnte das Bisthienylcyclopenten prinzipiell von Wasser oder im Inneren der Mizellen von unpolaren Alkylresten umgeben sein. In wässriger Lösung läuft die Photoreaktion von **40** ebenso mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab (Abb. 3.15 S. 48), jedoch entwickelt sich im Reaktionsverlauf eine zusätzliche langwellige Absorption (Abb. 3.16 S. 49), die in der CTAB-Lösung fehlt. Dies spricht dafür, dass **40** nahezu vollständig in den CTAB-Mizellen gelöst ist, und die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten sich nicht auf unterschiedliche Farbstoffumgebungen zurückführen lassen.

Geht man davon aus, dass die Mizellen sowohl syn-**40**, als auch der anti-**40** enthalten, zyklisiert nach der Lichtabsorption nur das anti-Isomer (Schema 4.1). Dagegen wird die syn-Form durch die Photoreaktion selbst nicht unmittelbar verbraucht. Jedoch stört die infolge der Photoreaktion abnehmende anti-Konzentration das syn-anti-Gleichgewicht der Bisthienylcyclopentenisomere, und ein Teil des überschüssigen syn-Isomers wandelt sich allmählich in das photochemisch aktive anti-Isomer um. Der photochemische Ringschluss erfolgt bei der niedrigen Belichtungsintensität offenbar so langsam, dass die syn-anti-Isomerisierung verbrauchtes anti-Isomer permanent nachliefert, und sich somit beim Belichten auch eine photostationäre syn-Konzentration einstellt.



Schema 4.1.: Das der Photozyklisierung vorgelagerte syn-anti-Gleichgewicht von **40** wird als Ursache für den bi-exponentiellen Umsatzanstieg beim Ringschluss diskutiert.  $a$ ,  $s$ : Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung;  $r$ ,  $b$ : entsprechende Parameter für Ringschluss und -öffnung/Bleichen beim Anregen mit Licht ( $h\nu$ ).

Beide am diskutierten Verlauf beteiligten Reaktionen sind umkehrbar. Sind alle Reaktionsgeschwindigkeiten proportional zu den Konzentration von syn-, anti- und dem zyklischen Isomer ( $c_s$ ,  $c_a$ ,  $c_r$ ), gilt:

$$\partial_t \vec{c}_t = \begin{pmatrix} -a & s \\ a & -s-r & b \\ r & & -b \end{pmatrix} \vec{c}_t \quad \text{mit} \quad \vec{c}_t = \begin{pmatrix} c_s \\ c_a \\ c_r \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildung des syn- und anti-Isomers,  $s$  und  $a$ , sind mit den von Lichtintensität und Wellenlänge abhängigen Werten für den Ringschluss  $r$  und das Bleichen der gefärbten Form  $b$  in einer Matrix zusammengefasst. Gelöst wird die Gleichung mit den Eigenwerten ( $0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) und -vektoren ( $\vec{c}_0$ ,  $\vec{c}_1$ ,  $\vec{c}_2$ ) dieser Matrix:

$$\vec{c}_t = B_0 \begin{pmatrix} (1-u)K \\ 1-u \\ u(K+1) \end{pmatrix} + B_1 \vec{c}_1 e^{\lambda_1 t} + B_2 \vec{c}_2 e^{\lambda_2 t} \quad \text{mit} \quad K = \frac{s}{a} \quad \text{und} \quad u = \frac{ar}{sb + ab + ar}. \quad (4.10)$$

Zum Eigenwert Null gehört der Eigenvektor  $\vec{c}_0$ , der den photostationären Zustand beschreibt und sich aus dem Umsatz  $u$ , d. h. dem dann erreichten Anteil des gefärbten Photoisomers am gesamten Farbstoff, und der Gleichgewichtskonstante  $K$  zwischen dem syn- und anti-Isomer berechnen ließe. Die negativen Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ergeben sich aus den beobachteten Zeitkonstanten  $\tau_1 = -1/\lambda_1$  und  $\tau_2 = -1/\lambda_2$  und sind Nullstellen des durch  $\lambda$  dividierten charakteristischen Polynoms der Matrix:

$$\begin{aligned} 0 &= \lambda^2 + (s + a + r + u)\lambda + sb + ab + ar \\ &= \lambda^2 - (\lambda_1 + \lambda_2)\lambda + \lambda_1 \lambda_2. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Anhand des Koeffizientenvergleichs ergibt sich:

$$a = \frac{-(\lambda_1 + \lambda_2) \pm \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 4uK\lambda_1\lambda_2}}{2(K+1)} \quad \text{und} \quad uK \leq \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{4\lambda_1\lambda_2}, \quad (4.12)$$

d. h. die Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , die beim Belichten mit der gewählten Wellenlänge und konstanter Intensität gemessen werden, bzw. die entsprechenden Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  beschränken das Produkt  $uK$  aus maximalem Umsatz und der syn-anti-Gleichgewichtskonstante. Für die Geschwindigkeitskonstanten  $a$ ,  $s$ ,  $r$  und  $b$  existieren ggf. zwei Lösungen. Beide sind im Hinblick auf die Konzentrationsverhältnisse gleichwertig, unterscheiden sich aber in den Geschwindigkeiten, mit denen sich das syn-anti-Gleichgewicht bzw. das photostationäre Verhältnis zwischen dem anti- und dem zyklischen Isomer einstellt.

Das UV-Spektrum der mit 380 nm belichteten CTAB-Lösung von **40** im photostationären Zustand zeigt Abb. 3.13 a (S. 45). Die Zunahme der Absorption vom ersten gemessenen Spektrum bis zum stationären Endzustand verteilt sich auf die Spektren in Abb. 3.13 b. Im sichtbaren Spektralbereich absorbiert nur das zyklische Isomer, und beide den Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  zugeordneten Absorptionsanteile sind proportional zum Konzentrationsanstieg des farbigen Isomers, den  $\tau_1$  bzw.  $\tau_2$  bewirken. Das Absorptionsverhältnis entspricht dem Verhältnis der  $c_r$ -Komponenten  $c_{1r}$  und  $c_{2r}$  in den Eigenvektoren  $B_1\vec{c}_1$  und  $B_2\vec{c}_2$ , nachdem Gl. (4.10) mittels der Konstanten  $B_0, \dots, B_2$  den experimentellen Bedingungen angepasst wurde.

Der Quotient  $c_{2r}/c_{1r}$  lässt sich auch bestimmen, wenn anstelle der realen Anfangskonzentrationen  $\vec{c}_{t=0}$  mit dazu proportionalen Werten gerechnet wird. Herrscht zwischen den syn- und anti-Konzentrationen anfangs Gleichgewicht, und ist kein farbiges zyklisches Isomer vorhanden, gilt:

$$\begin{pmatrix} B_0 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \sim (\vec{c}_0 \quad \vec{c}_1 \quad \vec{c}_2)^{-1} \begin{pmatrix} K \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Daraus ergibt sich für das Verhältnis der in Abb. 3.13 b rot und blau dargestellten Spektren bzw. der entsprechenden Konzentrationsanteile  $c_{1r}$ ,  $c_{2r}$  im photostationären Zustand:

$$\frac{c_{2r}}{c_{1r}} = \frac{\tau_2}{\tau_1} y \quad \text{mit} \quad y = \frac{\tau_2 - \tau_1 \mp \sqrt{(\tau_2 - \tau_1)^2 - 4uK\tau_1\tau_2}}{\tau_2 - \tau_1 \pm \sqrt{(\tau_2 - \tau_1)^2 - 4uK\tau_1\tau_2}}. \quad (4.14)$$

Von den Vorzeichen gilt jeweils das obere oder untere, entsprechend der Auswahl in Gl. (4.12). Gelten die für Gl. (4.13) getroffenen Annahmen, kann das Produkt  $uK$  aus den gemessenen Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und dem Verhältnis der relativen Umsatzanteile  $c_{2r}/c_{1r}$  bestimmt werden:

$$uK = \frac{c_{2r}}{c_{1r}} \left( \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_2 + \tau_1 \cdot \frac{c_{2r}}{c_{1r}}} \right)^2. \quad (4.15)$$

In Gl. (4.15) werden die in wässriger CTAB-Lösung für **40** gemessenen Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (Abb. 3.14 a) eingesetzt. Die Umsatzanteile  $c_{2r}$  und  $c_{1r}$  werden aufgrund der sehr ähnlichen Spektren, die auf  $\tau_1$  und  $\tau_2$  entfallen (Abb. 3.13 b), durch die Anteile beider Exponentialfunktionen am zweiten Zeitverlauf (Abb. 3.14 b) der singulären Wertezerlegung (vgl. Kap. 7.2) ersetzt. Unabhängig davon, ob das kinetische Modell die Nebenreaktion berücksichtigt, zeigen die mit

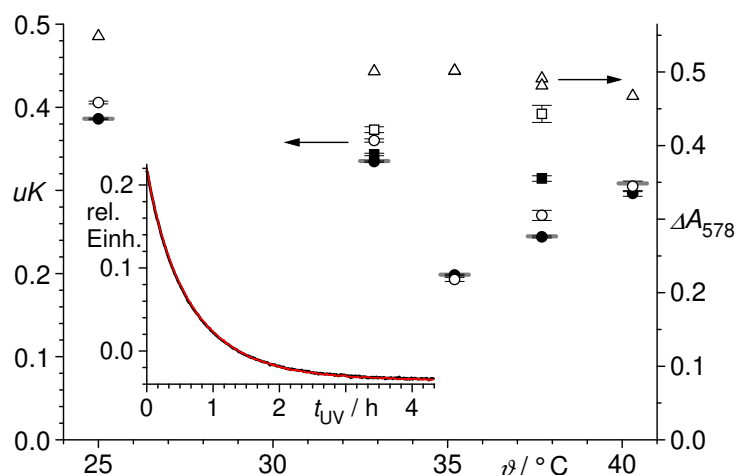


Abb. 4.3.: Temperaturverlauf von  $uK$  (linke Achse), dem Produkt aus maximalem Umsatz  $u$  der Photozyklisierung und der syn-anti-Gleichgewichtskonstanten  $K$  von **40** in wässrigem CTAB, berechnet mit Gl. (4.15) für die Modelle ohne (●, ■) und mit Nebenreaktion (○, □) aus den Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $e$ -Funktionsanteilen  $x_1$ ,  $x_2$  (vgl. Abb. 3.14 a, b S. 46),  $uK$  ist mit der einfachen Standardabweichung für den ersten Ringschluss (●, ○) bei einer Temperatur  $T$  und ggf. den zweiten (■, □) nach der Ringöffnung mit grünem Licht dargestellt. Graue Balken markieren die aus  $\tau_1$  und  $\tau_2$  mit Gl. (4.12) berechneten oberen Grenzen für  $uK$  beim ersten Ringschluss ohne modellierte Nebenreaktion (●). Rechte Achse: gesamte Absorptionszunahme bei 578 nm ( $\Delta A_{578} \sim u$ , Δ) infolge der mit 380 nm angeregten Photozyklisierung. Einschub: Abnahme der Konzentration von **40** im Verlauf der ersten (verdeckte schwarze Kurve) und zweiten Photozyklisierung (rote Kurve, vgl. Kap. 7.2) als Funktion der Belichtungszeit  $t_{UV}$  bei 37.7 °C.

Gl. (4.15) bestimmten  $uK$ -Werte einen deutlichen Sprung zwischen 32.9 °C und 35.2 °C, sofern jeweils die erste Photozyklisierung der zuvor nicht beanspruchten Probe für jede Temperatur ausgewertet wird.

Der wiederholte Ringschluss unmittelbar nachdem die Probe bei konstanter Temperatur mit grünem Licht wieder entfärbt wurde, ergibt für 35.2 °C leicht abweichende Werte, größer sind die Unterschiede bei 37.7 °C. Ein für den zweiten Ringschluss bei 37.7 °C unter Vernachlässigung der Nebenreaktion berechnetes  $uK$  deutet an, dass sich die  $uK$ -Werte bei der zweiten Photozyklisierung eher kontinuierliche mit Temperatur ändern.

Das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** selbst wurde weder abgetrennt noch gereinigt. Dessen Absorptionskoeffizienten sind somit unbekannt, und der Umsatz kann allein aus den UV-Vis-Spektren nicht absolut bestimmt werden. Alle Messungen wurden jedoch mit einer Probe bei zunehmender Temperatur durchgeführt, und dabei stieg die sichtbare Absorption, die proportional zur gebildeten Menge des zyklischen Photoisomers ist, stets auf ähnliche Werte an (Abb. 4.3). Der dennoch sichtbare leichte Umsatzrückgang könnte sowohl einem allmählichen Farbstoffverlust durch Nebenreaktionen, als auch der steigenden Temperatur geschuldet sein. Dessen Kontinuität spricht

dafür, dass der Sprung von  $uK$  zwischen 33 °C und 35 °C vermutlich auf ein abrupt sinkendes syn-anti-Verhältnisses zurückgeht.

Sofern die Ursache für die veränderte Isomerenverteilung nicht beim Bisthienylcyclopenten selbst liegt, könnten in der CTAB-Lösung Orientierungseffekte an der inneren Tensid-Wasser-Grenzfläche die Lage der beiden 5-(4-Sulfonantobutyl)-3-thienyl-Gruppen des Bisthienylcyclopentens **40** beeinflussen. Tensidmoleküle mit zwei langen Alkylresten bilden in Wasser Membranen, deren Phasenübergang<sup>[97]</sup> zwischen 30 °C und 40 °C auf einer zunehmenden Flexibilität der Alkylketten beruht. In wässrigen CTAB-Lösungen mittlerer Konzentration wandelt sich die nematische Phase der Fadenmizellen<sup>[11–13]</sup> bei ähnlichen Temperaturen in eine optisch isotrope Lösung von Kugelmizellen um (vgl. Kap. 3.11.2 S. 70). Möglicherweise beruhen dieser Phasenübergang und der Sprung im syn-anti-Verhältnis auf einer zunehmenden Beweglichkeit der Cetylketten. Vergleichbare Umwandlungspunkte treten z.B. auch in Tensiden mit  $\alpha, \omega$ -Kopfgruppen, sogenannten Bolaamphiphilen, in Erscheinung.<sup>[98]</sup>

In einer Kugelmizelle nimmt das Volumen konzentrischer Kugelschalen quadratisch mit deren Abstand zur Mizelloberfläche ab. Steife Alkylreste dürften die obere Alkylschicht in den Mizellen nur schwierig ausfüllen, da vergleichsweise wenige Konformationen eine Rückkehr des Kettenendes an die Mizelloberfläche erlauben. Dadurch entstandene Lücken könnte das syn-Isomer stopfen, wenn beide Butylsulfonatreste zum Wasser gerichtet sind. Mit steigender Temperatur und zunehmender Flexibilität der Tensidreste sollte dieser Effekt, der das syn-Bisthienylcyclopenten bevorzugt, an Bedeutung verlieren. Beim Ringschluss wird der Chromophor dann in einer der anti-Konformation ähnlichen Gestalt eingefangen und in den Mizellen unabhängig von der Temperatur eingelagert. Das abweichende Ergebnis (Abb. 4.3 ■) der zweiten Photozyklisierung bei 37.7 °C deutet an, dass der Anteil des syn-Isomers im Verlauf der vorausgegangenen Ringöffnung noch nicht wieder auf ursprünglichen Wert angestiegen ist.

Sofern die Flexibilität der Cetylreste tatsächlich das syn-anti-Gleichgewicht beeinflusst, sollte sich ein veränderter Werte von  $K$  auch im photochemischen Umsatz  $u$  niederschlagen. So zyklisieren z. B. größere Anteile eines Bisthienylcyclopentens, wenn das anti-Isomer durch die Komplexbildung mit Cyclodextrinen angereichert wird.<sup>[86,87]</sup> Das veränderte syn-anti-Verhältnis wirkt sich bei **40** aber offenbar nicht auf den photochemischen Umsatz aus. Innerhalb der langen Belichtungszeiten könnte sich der Aufbau der farbstoffhaltigen Mizellen jedoch verändert haben. Wie die CTAB-Mizellen das Bisthienylcyclopenten **40** im Gleichgewicht einlagern, lässt sich alleine anhand der gemessenen Ringschlusskinetik kaum entscheiden.

Der Einschub in Abb. 4.3 zeigt den Verlauf beider Photozyklisierungen bei 37.7 °C — Abweichungen sind nicht unmittelbar zu erkennen. In Anbetracht der numerischen Schwierigkeiten bei der exponentiellen Interpolation<sup>[99]</sup> könnten nur weitere Versuche Klarheit über den Einbau des Bisthienylcyclopentens **40** in die Mizellen schaffen. Wird syn-**40** bei niedrigen Temperaturen tatsächlich aufgrund der hydrophilen Sulfonatgruppen in den Mizellen angereichert, sollten alle darauf beruhende Effekte verschwinden, wenn in **40** eine Sulfonatgruppe entfiel, und nur noch ein Butylrest auf der Mizelloberfläche verankert, der andere aber frei beweglich wäre.

Die mit Gl. (4.15) berechneten Werte von  $uK$  liegen zumeist nur wenig unterhalb des Maximalwertes, der sich aus Gl. (4.12) mit  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ergibt. Nach Gl. (4.14) weicht  $y$  demzufolge nur wenig von eins ab, und die Anteile  $c_{ir}$  am Ringschluss sind näherungsweise proportional zu den Abklingzeiten  $\tau_i$ . Ein großer Umsatz des Bisthienylcyclopentens und die maximal mögliche

Farbintensität lässt sich demzufolge nur erreichen, wenn sich die Dauer des UV-Belichtens an der längsten Zeitkonstante orientiert.

Das Bisthienylcyclopenten **40** wird in wässriger CTAB-Lösung vollständig zwischen den hydrophoben Alkylresten in den Mizellen eingelagert. Der Ringschluss verläuft bei der niedrigen Intensität des UV-Lichts so langsam, dass sich das photochemisch inaktive syn-**40** während des Belichtens ins anti-Isomer umlagert. Dadurch erreichen sowohl die anti-, als auch die syn-Konzentration nach ausreichend langem Belichten beide photostationäre Endwerte. Die Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeiten deutet daraufhin, dass die Temperatur das Verhältnis der syn- und anti-Isomere von **40** in den Mizellen beeinflusst, vermutlich infolge einer zunehmenden Flexibilität der Tensidketten beim Erwärmen. Die Umsatzanteile beim Ringschluss sind näherungsweise proportional zu den empirischen Zeitkonstanten  $\tau_i$ .

#### 4.4.2. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** in Wasser

Wird das Triethylammoniumsalz des Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopentens **40** in reinem Wasser mit 380 nm belichtet, genügen zwei Zeitkonstanten nicht, um alle Absorptionsänderungen zu beschreiben (Abb. 3.15 e, h S. 48). Ein photostationärer Zustand stellt sich auch nach neunstündigem Belichten nicht ein. Entgegen dem ursprünglichen Trend steigt der zweite Zeitverlauf der singulären Wertzerlegung (Abb. 3.16 d S. 49) nach vier Stunden wieder an. Berücksichtigt man dieses Verhalten bei Rechnung in Form einer Nebenreaktion, die mit konstanter Geschwindigkeit abläuft, entsprechen die angepassten Spektren (Abb. 3.15 c, Abb. 3.16 b) und Zeitverläufe (Abb. 3.15 i, Abb. 3.16 f 14 h – 25 h) eher dem erwarteten Reaktionsverlauf.

Der Ringschluss von **40** zum gefärbten zyklischen Photoisomer **40<sub>c</sub>** verläuft in Wasser ähnlich wie in der CTAB-Lösung nach einem Zeitgesetz, das zwei Exponentialfunktionen einschließt. Analog zur Tensidlösung zyklisiert nur anti-**40** direkt. Das Isomerengleichgewicht gleicht das entstandene Konzentrationsdefizit des anti-Bisthienylcyclopentens **40** allmählich aus. Trotz qualitativ übereinstimmender Reaktionsabläufe ist eine rechnerische Auswertung der Messwerte analog zur CTAB-Lösung nicht möglich, weil sich infolge der langsamen Nebenreaktion kein photostationärer Zustand einstellt.

Die Nebenreaktion bringt eine langwellige Absorptionsbande hervor, die von 600 nm bis fast 900 nm reicht. Ein zweites Absorptionsmaximum liegt bei 398 nm (Abb. ?? b). Das Nebenprodukt<sup>[100]</sup>, welches beim Ringschluss von Bisthienylcyclopenten mit freier 4-Thienylposition entsteht, absorbiert hingegen bei ähnlichen Wellenlängen wie das zyklische Isomer **40<sub>c</sub>** und kann beide zusätzliche Absorptionsmaxima nicht erklären. Auch die  $2\pi + 2\pi$ -Addition eines photochemisch angeregten Bisthienylcyclopentens an ein zweites Molekül im Grundzustand unter Bildung eines Cyclobutans<sup>[52]</sup> wurde als mögliche Nebenreaktion der Photozyklisierung oder Folgereaktion der Ringöffnung diskutiert. In Anbetracht des zentralen Cyclohexadienrings im zyklischen Photoisomer **40<sub>c</sub>** wäre eine thermische  $4\pi + 2\pi$ -Cycloaddition an eine Doppelbindung des Bisthienylcyclopentens ebenso denkbar. Cycloadditionen ersetzen jedoch im Molekül vorhandene Doppel- durch neu gebildete Einfachbindungen und würden die Konjugation der Bisthienylcyclopentene oder des zyklischen Isomers unterbrechen. Beide Reaktionen können daher die langwellige Absorption nicht erklären.

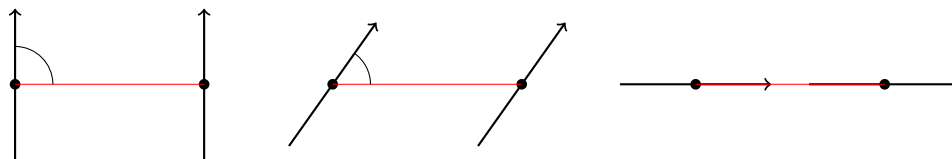


Abb. 4.4.: Koppelnde Übergangsdipolmomente beeinflussen die Energie elektronischer Anregungen: H-Aggregate (links) erhöhen die Anregungsenergie, der Winkel zwischen den Dipolachsen (Pfeile) und der Kopplungsrichtung (rot) ist größer als  $54,7^\circ$  (Mitte), bei kleineren Winkeln (rechts) entstehen hingegen J-Aggregate mit niedrigerer Anregungsenergie.

Charge-Transfer-(CT-)Komplexe von Bisthienylcyclopenten, die im nahen Infrarot absorbieren, sind ebenfalls beschrieben.<sup>[101]</sup> Die Dimethylaminosubstituenten am Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)cyclopenten erleichtern dabei den Ladungsübergang zum zugesetzten Elektronenakzeptor 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethan. Bei den hier durchgeführten Messungen fehlt jedoch eine Substanz, die Elektronen aufnehmen könnte, ebenso wie elektronenschiebende Gruppen am Farbstoff. Der literaturbekannte CT-Komplex entsteht zudem unabhängig vom Zustand des photochromen Bisthienylcyclopentens, der Ringschluss schwächt die Absorption des CT-Komplexes nur leicht. Die langwellige Absorption beim Belichten von **40** entsteht hingegen erst infolge der Photozyklisierung, und die Intensität dieser Bande nimmt im Verlauf der Ringöffnung mit grünem Licht deutlich ab.

Wechselwirkungen zwischen den Übergangsdipolmomenten eng benachbarter Farbstoffmoleküle können die Energie von elektronischen Übergängen ebenfalls beeinflussen (Abb. 4.4). So unterscheidet sich das Fluoreszenzspektrum des zyklischen Monomers eines Bis-2-thienylcyclopentens in Hexan etwas von jenem der Aggregate, die bei höher Konzentration entstehen.<sup>[102]</sup> Bisthienylcyclopentene mit Ethylenglykolseitenketten bilden nach der Photozyklisierung in Wasser sogenannte H-Aggregate,<sup>[103]</sup> deren Absorption gegenüber den Einzelmolekülen hypsochrom bzw. blau verschoben ist. Die erhöhte Anregungsenergie des zyklischen Photoisomers von Bis-[2-methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-thienyl]cyclopenten in Nanopartikeln wird ebenfalls auf H-Aggregate der eng benachbarten Farbstoffmoleküle zurückgeführt.<sup>[104]</sup> Dabei fällt der Begriff J-Aggregat, ohne dass experimentelle Anzeichen dafür erwähnt werden.

Die nach einem Entdecker der rotverschoben Absorption, Jelley, als J-Aggregate bezeichneten Molekülassoziationen können zu beachtlicher Größe anwachsen.<sup>[105]</sup> In den J-Aggregaten liegen die koppelnden Übergangsdipolmomente nicht wie in H-Aggregaten nebeneinander, sondern Dipolachse und Kopplungsrichtung bilden einen Winkel, der kleiner als  $54,7^\circ$  ist. Bei der kollektiven elektronischen Anregung erhöht sich dadurch der effektive Abstand zwischen den bewegten Ladungsschwerpunkten gegenüber dem Einzelmolekül, und die Anregungsenergie nimmt ab. Ausgedehnte ebene  $\pi$ -Systeme fördern die Aggregation der Moleküle. Einzelne Substituenten außerhalb der Molekülebene können dabei die für J-Aggregate notwendige verschobene Anordnung benachbarter Moleküle erzwingen oder aber ein Zusammenlagern der Moleküle gänzlich verhindern. So bildet eine Zink-Phthalocyanin mit acht äußeren 2,5-Dimethyl-3-thienyl-Substituenten in Chloroform erst nach dem Ringschluss der o-Bisthienylphenylgruppen J-Aggregate.<sup>[106]</sup>

Schon aufgrund seiner Größe ( $M = 638.7 \text{ g/mol}$ ) dürfte der wasserlösliche Farbstoff **40** aus dem Netz der Wasserstoffbrücken gedrängt werden und in wässriger Lösung aggregieren. Die Übergangsdipolmomente der Bisthienylcyclopentenmoleküle koppeln in Wasser dennoch nicht, wie die sehr ähnlichen UV-Spektren des Bis-(2-methyl-5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** in Wasser oder wässriger CTAB-Lösung zeigen. Offenbar verhindert die gleichzeitige Gegenwart der syn- und anti-Isomere eine regelmäßige Packung des Chromophors.

Nach der Photozyklisierung ist das Molekül **40<sub>c</sub>** hingegen weitgehend eben. Von den drei durch das Belichten veränderten Spektrenanteilen (Abb. 3.16 b S. 49) gibt das rote Spektrum jene Absorptionsänderung wieder, die mit der Photozyklisierung von **40** einhergeht, grau ist das Spektrum der J-Aggregate dargestellt. Möglicherweise bewirken die beiden aus der Molekülebene ragenden Methylgruppen gemeinsam mit den geladenen Seitenketten, dass die Moleküle schief gestapelt werden und gleiche Endpunkte der Übergangsdipole nach der Aggregation nicht direkt nebeneinander liegen. Die sichtbare Absorption des zyklischen Isomers verlagert sich von 580 nm infolge der Dipolwechselwirkung bis ins nahe Infrarot. Das breite Absorptionsmaximum deutet an, dass nur wenige Übergangsdipolmomente koppeln. Große J-Aggregate besitzen hingegen sehr schmale Absorptionsbanden.<sup>[105]</sup> Die Bande bei 398 nm im Nebenproduktspektrum geht vermutlich auf die rotverschobene Absorption des farbigen Photoisomers bei 373 nm zurück und spricht ebenfalls für die Interpretation als J-Aggregat.

Die blaue Kurve in Abb. 3.16 b zeigt die zur längeren Reaktionszeitkonstante  $\tau_2$  gehörige Absorptionsänderung, die offensichtlich eine Linearkombination der beiden vorgenannten Spektren ist und keiner Substanz oder Reaktion eindeutig zugeordnet werden kann. Das Mischspektrum resultiert vermutlich aus der nicht erfüllten Annahme, dass die Nebenreaktion mit konstanter Geschwindigkeit abliefe, solange **40** mit UV-Licht angeregt wird. J-Aggregate entstehen hingegen erst aus mehreren Molekülen des beim Ringschluss gebildeten blauen Photoisomers **40<sub>c</sub>**. Die Konzentration der J-Aggregate dürfte demnach überproportional zu jener des zyklischen Photoisomers **40<sub>c</sub>** ansteigen, wenn beide Konzentrationen einem Gleichgewicht entgegen streben. Eine zur Belichtungszeit proportionale J-Aggregatkonzentration beschreibt das tatsächliche Verhalten deshalb nur unzureichend. Der angepasste Konzentrationsverlauf gibt das reale Verhalten offenbar besser wieder, wenn ein konstanter Term und die mit  $\tau_2$  abklingende Exponentialfunktion darin einbezogen werden. Die Absorption des J-Aggregats beeinflusst dementsprechend den konstanten und den zu  $\tau_2$  gehörigen Spektrenanteil. Das konstante Teilspektrum berücksichtigt darüber hinaus auch J-Aggregate, die in den beiden vorherigen Belichtungszyklen bei 40.3 °C entstanden und durch grünes Licht nicht wieder zerfallen sind.

Die einheitliche Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente zwischen den zyklischen Photoisomeren entsteht offenbar erst mit einer gewissen Verzögerung, wenn sich die Farbstoffmoleküle in die dafür günstige Anordnung bewegt haben, wie das von J-Aggregaten völlig unbeeinflusste rot dargestellte Spektrum der Photozyklisierung ( $\tau_1$ , Abb. 3.16 b) zeigt. Bei kleinem photochemischen Umsatz ist es zudem unwahrscheinlich, dass zyklische Photoisomere **40<sub>c</sub>** in den Farbstoffaggregaten unmittelbar nebeneinander liegen. Das Aggregationsgleichgewicht sorgt nach der Ringöffnung auch dafür, dass die J-Aggregate allmählich zerfallen, und die langwellige Absorption abnimmt, wenn mit grünem Licht angeregt wird, das die J-Aggregate selbst kaum absorbieren. Die langwellige Restabsorption nach längerem grünen Belichten zeigt jedoch, dass sich dieses Gleichgewicht nur langsam einstellt.



Offen lässt der Versuch die Frage, ob nur das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** in Wasser J-Aggregate bildet, oder dieses Phänomen häufiger auftritt. Die Photochromie von Bis[2-methyl-5-(N-methylpyridin-3-yl)-3-thienyl]cyclopentenkationen im Komplex mit anionischen Tonpartikeln in wässriger Gelatine ist in der Literatur beschrieben.<sup>[107]</sup> Das durch Pridiniumreste erweiterte  $\pi$ -System dieses Farbstoffs färbt sich blau, wenn es mit Wellenlängen kleiner als 300 nm belichtet wird. Nach dem mit UV-Licht angeregten Ringschluss und der anschließende Ringöffnung mit sichtbarem Licht war die Absorption zwischen 350 nm und 900 nm größer als vor dem Belichten. Die Autoren erwähnen die leicht abnehmende Konzentration des blauen Photoisomers in aufeinanderfolgenden Belichtungszyklen, gehen jedoch auf die Ursachen des Farbstoffverlustes nicht näher ein.

Die wässrige Gelatine-Ton-Suspension streut oder absorbiert bei 600 nm etwa 20 % des einstrahlten Lichtes. Bei kürzeren Wellenlängen sinkt die Transimission deutlich, was die Interpretation der Spektren in diesem Bereich erschwert. Von 600 nm bis 900 nm steigt die Transmission der reinen Gelatine-Ton-Suspension hingegen gleichmäßig um ca. 5 %. Die Restabsorption der farbstoffhaltigen Suspension bleibt nach der Ringöffnung zwischen 600 nm und 700 nm konstant und fällt anschließend bis 900 nm auf vergleichbare Weise wie das in Abb. 3.16 b grau dargestellte Spektrum. Offenbar bildet das zyklische Photoisomer des Bis(pyridiniothienyl)cyclopentens in wässriger Umgebung ebenfalls J-Aggregate, die auch nach ca. 2.5 h weißem Belichten nicht komplett in Monomere zerfallen. Nicht alle Farbstoffverluste in der zitierten Untersuchung lassen sich J-Aggregaten zuschreiben, wie die sinkende Maximalabsorption bei 600 nm des trockenen Bis(pyridiniothienyl)cyclopenten-Ton-Komplexes nach mehreren Ringschluss-Ringöffnungszyklen zeigt. Im trockenen Ton-Komplex bleibt die niedrigste Absorption in allen Belichtungszyklen nahezu konstant, wohingegen die minimale Absorption der wässrigen Suspension bei 600 nm im Laufe der Belichtungszyklen vermutlich durch die J-Aggregate ansteigt.

Das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** bildet in Wasser J-Aggregate, deren langwellige Absorption bis 900 nm reicht. Ein Vergleich mit publizierten Spektren eines Bis-(pyridiniothienyl)cyclopentens in wässriger Umgebung deutet daraufhin, dass auch in jenem Fall nach dem Ringschluss J-Aggregate entstanden waren. Anders als beim Octa-(2,5-dimethyl-3-thienyl)phthalocyanin, das nach der Photozyklisierung in Chloroform ebenfalls aggregiert, dessen Ringöffnung aber thermisch abläuft, sind die zyklischen Isomere der Bisthienylcyclopentene thermisch stabil. J-Aggregate entstehen jedoch nur, wenn die zyklischen Bisthienylcyclopentenisomere eng gepackt sind, wie das völlige Fehlen der langwelligen Absorption in wässriger CTAB-Lösung zeigt.

Anwenden ließe sich der Effekt zum photochromen Schalten einer langwelligen Absorption. Wird das  $\pi$ -System der Bisthienylcyclopentene um Substituenten mit konjugierten Doppelbindungen erweitert, wandert die Absorption des zyklischen Isomers zwar auch zu größeren Wellenlängen, die Anregungsenergie zu großer  $\pi$ -Systeme reicht aber nicht aus, um den Ringschluss der Bisthienylcyclopentene auszulösen.<sup>[88,89]</sup> Sollte die Absorption der J-Aggregate photochemisch geschaltet werden, müsste sich das Gleichgewicht zwischen dem zyklischen Isomer **40<sub>c</sub>** und den J-Aggregaten zügig einstellen, und eine hinreichende Restkonzentration an freiem zyklischen Isomer **40<sub>c</sub>** übrig bleiben, das zur Ringöffnung angeregt werden kann. Beides ließe sich vermutlich durch geeignete Substituenten der Bisthienylcyclopentene günstig beeinflussen. Ionische Seitenketten befördern die Wasserlöslichkeit und anders als Polyethylenglykolreste, die in Wasser H-Aggregate entstehen lassen, offenbar auch die J-Aggregatbildung. Unterdrücken lässt sich die J-Aggregatbildung

beispielsweise durch Tenside, wie CTAB, die einen direkten Kontakt zwischen den zyklischen Photoisomeren verhindern.

Die Photozyklisierung des Bisthienylcyclopentens **40** läuft in Wasser ähnlich wie in wässriger CTAB-Lösung ab. Der Konzentrationsanstieg des zyklischen Isomers lässt sich mit zwei Exponentialfunktionen beschreiben, was dafür spricht, dass sich auch hier photochemisch inaktives syn-**40** ins photoreaktive anti-Isomer umwandelt. Das in großen Teilen hydrophobe Bisthienylcyclopenten **40** dürfte in wässriger Lösung Aggregate bilden, in denen sich die verschiedenen Farbstoffisomere zusammenlagern. Aus benachbarten Moleküle des zyklischen Photoisomers **40<sub>c</sub>** entstehen dabei offenbar kleinere J-Aggregate mit relativ breiter langwellig verschobener Absorption, die im Laufe der photochemisch angeregten Ringöffnung nur langsam zerfallen und dem Schaltzyklus photochemisch aktive Substanz entziehen, wenn nicht lange genug belichtet wird. Dieses Phänomen ist nicht auf **40<sub>c</sub>** beschränkt, sondern tritt vermutlich bei zumindest einem weiteren Bisthienylcyclopenten mit ionischen Substituenten auf.<sup>[107]</sup>

#### 4.4.3. Ringschluss des Bis-(5-triazol-4-yl-3-thienyl)cyclopentens **40** im [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4<sub>9</sub>**

Beim Ringschluss des Bisthienylcyclopentensulfonats **40** im [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4<sub>9</sub>** treten drei unterschiedliche Zeitkonstanten in Erscheinung (Abb. 3.17 g S. 51). Höchstwahrscheinlich zyklisiert auch im Komplex nur das anti-Isomer von **40** direkt nach der Lichtabsorption. Die kleinste der drei beobachteten Zeitkonstanten  $\tau_1$  beschreibt folglich die Photozyklisierung von anti-**40**, das bereits vor dem Belichten im Komplex vorhanden war. Ähnlich wie in der CTAB- oder in wässriger Lösung fehlt umgesetztes anti-**40** im Gleichgewicht mit dem syn-Isomer **40**, das sich infolge des entstandenen Konzentrationsdefizits ins anti-Isomer umwandelt und danach ebenfalls zyklisieren kann. Diese Folgereaktion erklärt die zweite beim Ringschluss beobachtete Zeitkonstante.

Vorausgesetzt, dass der Komplex den sehr schnellen Ringschluss des anti-Isomers<sup>[96]</sup> kaum beeinflusst, legt die dritte Zeitkonstante einen uneinheitlichen Verlauf der syn-anti-Isomerisierung im Komplex nahe. Anders als in den zuvor untersuchten Lösungen besitzt der Farbstoff keine einwertigen Gegenionen, sondern das zweiwertige Farbstoffanion ist elektrostatisch an den Polyelektrolyt im Komplex gebunden — entweder an eine oder an zwei verschiedene Ketten. Unterschieden sich beide Konfigurationen nur in der Geschwindigkeit, mit der sich das syn- ins anti-Bisthienylcyclopentensulfonat umlagert, rechtfertigte dies bereits zwei Zeitkonstanten, die neben  $\tau_1$  beim Ringschluss in Erscheinung treten. Kann sich die syn-Form des Farbstoffdianions **40** hingegen nur aus einem Bindungszustand ins anti-Isomer umwandelt, erfordert die Isomerisierung im ungünstigen Fall einen vorherigen Tausch des Polykations. Liefere dieser langsamer als die syn-anti-Isomerisierung ab, wäre ebenfalls eine dritte Zeitkonstante zu beobachten.

Unabhängig davon, ob anti-**40** direkt mit zwei unterschiedlich an den Polyelektrolyt gebundenen Konfigurationen des syn-Isomers im Gleichgewicht steht, oder der Austausch des Polykations und die syn-anti-Isomerisierung nacheinander erfolgen, muss das Reaktionsschema, welches den Ringschluss und alle vorgelagerten Reaktionen beschreibt, gegenüber der CTAB-Lösung um ein Gleichgewicht erweitert werden. Der Aufwand einer rechnerischen Auswertung wie für die CTAB-Lösung (Kap. 4.4.1 S. 89) steigt dadurch beträchtlich. Deshalb wird die Geschwindigkeit der Photozyklisierung von **40** im [3,10]-Demethylnonnylsulfonat **4<sub>9</sub>** nur qualitativ diskutiert.

Waren in der CTAB-Lösung jene Umsatzanteile, die beim Ringschluss von **40** auf die angepassten e-Funktionen entfallen, ungefähr proportional zu den Zeitkonstanten  $\tau_i$ , gilt der Zusammenhang  $\Delta A_{580\text{ nm},i} \sim \tau_i$  im Komplex **49** offensichtlich nicht (Abb. 3.18 a, b S. 52), wenn die Photozyklisierung von **40** bei 30 °C oder niedrigeren Temperaturen abläuft. Die beiden größeren Zeitkonstanten  $\tau_2$  und  $\tau_3$  bringen dann nahezu gleiche Absorptionsänderungen  $\Delta A_{580\text{ nm}}$  hervor. Erst oberhalb von 35 °C übersteigt die  $\tau_3$  zugeordnete Absorptionszunahme  $\Delta A_{580\text{ nm}}$  jene, die auf  $\tau_2$  entfällt. Ein Vergleich mit den Phasenübergangstemperaturen  $\vartheta_{\text{HI}} = 38.3\text{ °C}$  und  $\vartheta_{\text{IH}} = 34.7\text{ °C}$  des Demethylennonylsulfonates **49** (1.25 %<sub>N</sub> **40**,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.894$ , vgl. Abb. 3.21 c S. 56) zeigt, dass die Probe bei diesen Temperaturen bereits beträchtliche Anteile der optisch isotropen Phase enthält, da hexagonale und isotrope Phase in der Regel schon unterhalb von  $\vartheta_{\text{IH}}$  nebeneinander vorliegen (vgl. Abb. 3.22 c S. 58). Die Messergebnisse deuten an, dass der hexagonale Flüssigkristall die Umlagerung von syn-**40** zum photozyklisierbaren anti-**40** teilweise verhindert.

Experimentell ließe sich einfach prüfen, ob die ionische Bindung des Farbstoffs an den Polyelektrolyten die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, indem anstelle des zweiwertigen Farbstoff-sulfonats **40** ein Bisthiencyclopenten mit ähnlicher Struktur zugesetzt würde, das nur eine Sulfonatgruppe trägt. Ein solches Farbstoffmolekül könnte nur an eine Polyelektrolytkette binden, womit die mutmaßliche Ursache für die dritte Zeitkonstante entfiel. Mit Rücksicht auf das eigentliche Ziel der Untersuchungen, die Komplexstruktur mittels einer Photoreaktion des eingelagerten Farbstoffs zu verändern, erschien die Schwächung der Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und Farbstoff ursprünglich wenig erstrebenswert. Eine einwertige Variante von **40** wurde deshalb nicht synthetisiert.

#### 4.5. Einfluss der Photoreaktion von Bisthiencyclopenten auf [3,10]-Demethylennonylsulfonat **49**

Untersucht werden sollte, ob die Photozyklisierung oder die Ringöffnung von im [3,10]-Demethylennonylsulfonat **49** eingelagerten Bisthiencyclopentensulfonaten die Doppelbrechung des Komplexes verändert. Damit vom Belichten ausgelöste Effekte eindeutig den Farbstoffen zugeordnet werden können, muss sicher sein, dass Licht den reinen Komplex nicht verändert. Der in Abb. 3.22 a S. 58 dargestellte Versuch zeigt, dass diese Voraussetzung beim Belichten mit 9 W Leuchtstoffröhren oder geringerer Lichtleistung für die drei Bestrahlungswellenlängen erfüllt ist. Die Messung wird weder durch Streulicht noch durch eine zusätzliche Erwärmung der Probe messbar gestört.

Für das photochemisch beständigste Bisthiencyclopenten **40** ließ sich die Doppelbrechung der Komplexe bei 670 nm nicht zuverlässig messen, weil das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** einen beträchtlichen Teil des Messlichts absorbiert. Ob die Photoreaktion neben der vom Belichten ausgelöste Blaufärbung des Komplexes auch dessen Doppelbrechung bei größeren Wellenlängen außerhalb der Absorptionsbande verändert, wurde deshalb gesondert untersucht. Zunächst wird diskutiert, wie die Photoreaktionen des langkettigen Bis-[2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]-cyclopentens **49** oder des Bis-{2-[1-(4-sulfonatobutyl)-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopentens **41** die Doppelbrechung beeinflussen.

Werden beide Farbstoffe im Komplex mit UV-Licht zum Ringschluss angeregt, geht die Doppelbrechung leicht zurück. Verglichen mit den Schwankungen der Doppelbrechung innerhalb Ver-

suchsdauer (Abb. 3.23 b S. 60) sind die vom Licht ausgelösten Effekte klein, können aber im 2-Phasengebiet aus Flüssigkristall und isotroper Phase ebenso nachgewiesen werden wie im nahezu vollständig flüssigkristallinen [3,10]-Demethylenononylsulfonat (z. B. Abb. 3.23 d 1:35 h). Tendenziell scheint die Wirkung des Lichtes für **41**, den Farbstoff, dessen kurze Butylsulfonatketten steif ans Reaktionszentrum gebunden sind (Abb. 3.24 S. 62), etwas größer als bei der langkettigen Verbindung **49** (Abb. 3.23 S. 60) zu sein. Der Effekt nimmt aber in beiden Fällen ab, wenn sich die Temperatur dem Klärpunkt nähert. Reste des Flüssigkristalls, die bei Temperaturen wenig unterhalb des Klärpunktes noch vorhanden sind, zerfallen nicht schneller, wenn bei steigender Temperatur zusätzlich belichtet wird, d. h. das Belichten verändert den Klärpunkt nicht, unabhängig davon, welcher der beiden Farbstoffe im Komplex enthalten ist.

Die Beobachtungen sprechen dafür, dass im Flüssigkristall eingelagerte Farbstoffmoleküle die umliegenden Tensid- und Polymerketten im Verlauf der Photozyklisierung verschieben. Bildlich gesprochen, rühren die beim Ringschluss bewegten Alkylsulfonatreste den Komplex um und stören dadurch die für den Flüssigkristall charakteristische Vorzugsorientierung in ihrer nächsten Umgebung. Infolge dessen nimmt die Doppelbrechung ab. Nachvollziehbar erscheint, dass die starr mit dem Reaktionszentrum verbundenen Triazolgruppen in **41** dabei eine etwas stärkere Wirkung entfalten als die relativ flexiblen Decylsulfonatreste von **49**. Der beschriebene Mechanismus funktioniert nur, solange Farbstoffmoleküle im Flüssigkristall eingelagert sind, denn der isotropen Phase fehlt die Vorzugsorientierung.

Die niedrigeren Klärtemperaturen der farbstoffhaltigen Komplex gegenüber reinen Demethylenonalkylsulfonaten sprechen dafür, dass die Bisthienylcyclopentene im Komplex eine Verunreinigung bilden (Abb. 3.22 c S. 58). Lässt sich diese Beobachtung auf die Verhältnisse im farbstoffhaltigen Demethylenonalkylsulfonat übertragen, sollten flüssigkristalline Bereiche in der Umgebung eines Bisthienylcyclopentens bevorzugt in den isotropen Zustand übergehen, sobald die Temperatur das 2-Phasengebiet erreicht. Kurz unterhalb des Klärpunktes wären somit nur wenige aber nahezu farbstofffreie Flüssigkristallreste vorhanden, deren Umwandlung zur isotropen Phase die Photoisomer nicht mehr unmittelbar beeinflussen können.

Anders als am Klärpunkt kann die Photoreaktion im 2-Phasengebiet den Übergang der Komplexe in die isotrope Phase vorantreiben. Beim wiederholten Belichten sinkt die Doppelbrechung in einzelnen Fällen offenbar unter das temperaturtypische Gleichgewichtsniveau zwischen flüssigkristalliner und isotroper Phase (Abb. 3.24 g 48 h – 49 h, 73 – 73:35 h). Dabei fällt die Doppelbrechung infolge der Photozyklisierung zunächst mehrfach, steigt schließlich aber wieder an. Vermutlich gehen dabei Teile der isotropen Phase, die beim vorherigen Belichten entstanden waren, in den flüssigkristallinen Zustand über, und das Phasenverhältnis nähert sich dem Gleichgewicht. Der anfangs vom Licht erzeugte metastabile Zustand zerfällt offenbar, wenn die Abweichung vom Gleichgewicht zu groß wird.

Die Ringöffnung zurück zu **41** oder **49** wird mit grünem Licht ( $\lambda \approx 520$  nm) angeregt. Trotz der geringeren Anregungsenergie ( $230 \text{ kJ/mol}_{h\nu}$ ) sinkt die Doppelbrechung dabei zumeist (Abb. 3.23 b – d, Abb. 3.24 e). Die Bewegung des Moleküls stört vermutlich ähnlich wie der Ringschluss die Ordnung im umgebenden Flüssigkristall. Seltener steigt die Doppelbrechung durch grünes Licht an (Abb. 3.23 d 1:40 h, Abb. 3.24 g 48:35 h, 73:25 h). Teile der Unordnung oder Spannungen, die beim vorherigen Ringschluss im Flüssigkristall entstanden sind, werden dann vermutlich durch die Ringöffnung abgebaut. Insbesondere beim Bis-[2-triazolylthienyl]cyclopenten **41** ist jene Zeit knapp bemessen, die dafür nach dem Ringschluss bis zum grünen Belichten verstreichen darf.

Eine im Spektrum (Abb. 3.11 S. 41) nicht erkennbare Restabsorption bei 670 nm reicht aus, um die Ringöffnung anzuregen (Abb. 3.24 c). Im Komplex ist das rot gefärbte Isomer **41<sub>c</sub>** unter den Messbedingungen somit nur für begrenzte Zeit vorhanden.

Trotz der erheblichen Energie ( $\lambda \approx 366 \text{ nm}$   $328 \text{ kJ/mol}_{h\nu}$ ), die das farbstoffhaltige [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>g</sub>** absorbiert, erzeugen die Photoreaktionen im Komplex keine bleibenden Veränderungen. Die isotrope Phase lässt sich durch den photochemischen Ringschluss nur wenig und allenfalls für kurze Zeit auf Kosten des Flüssigkristalls anreichern. Der metastabile Zustand zerfällt schließlich, wenn der Ringschluss wiederholt angeregt wird. In einer temperierten Probe lässt sich die absorbierte Energie zumindest anfänglich nur in metastabilen Zuständen speichern, da in Wärme umgewandelte Anteile der absorbierten Energie sofort abgeführt werden. Den Klärpunkt beeinflussen die Photoisomere nicht, da die Farbstoffmoleküle schon unterhalb dieser Temperatur in die isotrope Phase übergehen, und die verbliebenen Flüssigkristallreste keine photoreaktive Verbindung mehr enthalten.

#### 4.6. Bis-(5-triazolylthienyl)cyclopenten **40** und der Phasenübergang des [3,10]-Demethylionennonylsulfonats **4<sub>g</sub>**

Wird dem [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>g</sub>** Bis-{5-[1-(4-sulfonatobutyl)triazolyl]-3-thienyl}cyclopenten **40** zugesetzt, kann die Klärtemperatur der hexagonalen Phase zwar wie bisher mit Licht von 670 nm zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern gemessen werden (vgl. Abb. 3.21 a S. 56), Messergebnisse von Proben, die das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** enthalten, lassen sich jedoch schwer deuten, weil **40<sub>c</sub>** Messlicht absorbiert und zur Ringöffnung angeregt wird. Dadurch nimmt die Absorption des blau gefärbten Isomers **40<sub>c</sub>** im Verlauf einer Messung allmählich ab. In der Folge gelangt mehr Licht zum zweiten Polfilter, der den horizontal polarisierten Anteil passieren lässt. Anhand der Messdaten lässt sich dann nicht eindeutig entscheiden, ob die Absorption der Probe oder deren optische Anisotropie das Messsignal verändert hat. Nach einigen orientierenden Vorversuchen wurde die Doppelbrechung von [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>g</sub>**, das Bis-(5-triazolyl-thienyl)cyclopenten **40** enthält, deshalb bei größeren Wellenlängen untersucht, die außerhalb der Absorptionsbande des zyklischen Isomers liegen.

Wird das farbstoffhaltige [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>g</sub>/40** zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern in der bisher eingesetzten Apparatur (Abb. 7.1 a S. 117) vermessen und gleichzeitig mit einer 9 W Leuchtstoffröhre bei 366 nm belichtet, reichert sich das zyklische Isomer **40<sub>c</sub>** trotz der vom Messlicht permanent angeregten Ringöffnung an (Abb. 3.21 b S. 56). Der photostationäre Zustand war jedoch nach einer dreiviertel Stunde, als das Belichten endete, noch nicht erreicht. Ohne UV-Anregung entfärbt sich die Probe wie erwartet. Der Versuch legt nahe, dass die kontinuierlich mit 366 nm belichtete Probe trotz der vom Messlicht fortwährend angeregten Ringöffnung etwas zyklisches Isomer **40<sub>c</sub>** enthält. Davon wird aber weder die Klärtemperatur  $\vartheta_{\text{HI}}$  noch das Entstehen der anisotropen Phase bei  $\vartheta_{\text{IH}}$  messbar beeinflusst (Abb. 3.21 a). Energie, welche die angeregten Photoisomere bei der Rückkehr in den Grundzustand freisetzen, wird offenbar sofort als Wärme abgeführt.

Der vom Isomerenverhältnis **40/40<sub>c</sub>** unabhängige Klärpunkt des [3,10]-Demethylionennonylsulfonats **4<sub>g</sub>** deutet darauf hin, dass die Farbstoffisomere ebenso wie jene von **41** oder **49** schon unterhalb der Klärtemperatur in die isotrope Phase übergehen. Es liegt also nahe, eine Tempe-

ratur unterhalb des Klärpunktes zu bestimmen, die den Phasenübergang des farbstoffhaltigen Flüssigkristalls besser charakterisiert.

Für Messungen mit senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern definiert der isotrope Zustand den nominellen Nullpunkt. Die gemessene Intensität für nahezu vollständig flüssigkristalline Proben ist dabei gewissen Schwankungen unterworfen und wird nicht weiter beachtet. Die anisotrope Phase hebt sich im Hell-Dunkel-Kontrast vergleichsweise empfindlich vom umgebenden isotropen Komplex ab. Soll dagegen der Phasenübergang vom vollständig flüssigkristallinen bis zum gänzlich isotropen Komplex beurteilt werden, verliert dieser Vorteil an Bedeutung.

Gemessen wird stattdessen, wie stark bithienylcyclopentenhaltiges Demethylienonnylsulfonat **4<sub>g</sub>**/**40** linear polarisiertes Licht mit Wellenlängen von 692 nm bis 800 nm in der ursprünglichen Polarisationsrichtung schwächt. Eine Blende hält dabei jenes Licht zurück, das die Küvette außerhalb der Kapillare mit dem Komplex (vgl. Abb. 7.1 b S. 117) passieren würde. In der isotropen Probe nimmt die Intensität des Messlichtes (Abb. 3.25 a S. 66) durch Streuung oder Absorption nur wenig ab. Die optisch anisotrope hexagonale Phase verteilt die Intensität hingegen in der Regel auf den ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Von beiden Teilstrahlen passieren nur jene Anteile den zweiten Polarisationsfilter, die auf die ursprüngliche Polarisationsrichtung entfallen. Besitzen die hexagonalen Flüssigkristalldomänen in der Probe keine Vorzugsorientierung, sondern die Winkel zwischen optischer Achse und der Polarisationssebene des Lichtes sind weitgehend zufällig verteilt, treten kaum Interferenzeffekte auf. Für alle Wellenlängen wird somit eine vergleichbare Intensität (Abb. 3.25 b) gemessen. Der flüssigkristalline Komplex, schwächt das Licht in der Einfallspolarisationsebene im Mittel der gemessenen Wellenlängen auf etwas weniger als die Hälfte:  $\lg(I_{\text{iso}}/I_{\text{hex}}) > 0.3$  (Abb. 3.25 c).

Wird beim Erwärmen einer anfangs flüssigkristallinen Probe das 2-Phasengebiet durchlaufen, steigt die Intensität anfangs zunehmend stärker. Der Intensitätsanstieg geht aber zurück, sobald sich die Temperatur dem Klärpunkt nähert. Anstelle des Klärpunktes wird jene Temperatur  $\vartheta_{\text{wp}}$  bestimmt, bei der die logarithmierte Transmission einen Wendepunkt durchläuft. Am Wendepunkt  $\vartheta_{\text{wp}}$  ist der Anteil der hexagonalen Phase deutlich größer als am Klärpunkt  $\vartheta_{\text{HI}}$ , und wesentliche Teile des Bithienylcyclopentens **40** und seines Photoisomers **40<sub>c</sub>** sollten noch im Flüssigkristall eingelagert sein. Darüber hinaus enthalten die Proben mehr Farbstoff als jene mit den Bithienylcyclopenten **41** oder **49**. Die Sulfonatgruppen von **40** beanspruchen 6.9 %<sub>N</sub> vom Stickstoff des [3,10]-Demethylienons **4**.

Die Wendepunkte  $\vartheta_{\text{wp}}$  für farbstoffhaltiges [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4<sub>g</sub>**/**40** liegen unabhängig vom Wassergehalt deutlich niedriger als beim reinen Komplex (Abb. 3.25 d). Der Austausch einiger Nonylsulfonatanionen im Komplex gegen **40** senkt die Temperatur am Wendepunkt  $\vartheta_{\text{wp}}$  vermutlich nicht alleine um mehr als 10 K. Hinzukommt, dass die [3,10]-Polyamin-Farbstoff-Gemische bei der Komplexsynthese nur, bis pH 6 erreicht ist, mit Alkylsulfonsäure versetzt werden, anstatt bis zum Äquivalenzpunkt wie bei der Synthese reiner [3,10]-Demethylienonalkylsulfonate (vgl. Abb. 3.19 S. 53). Die etwas variablere Stöchiometrie führt vermutlich dazu, dass die Temperaturen am Wendepunkt  $\vartheta_{\text{wp}}$  für die farbstoffhaltigen Komplexe weniger einheitlich vom Wassergehalt abhängen als bei reinen Demethylienonalkylsulfonaten. Solche Schwankungen sind jedoch ohne Belang, wenn die Klärtemperaturen einer farbstoffhaltigen Demethylienonalkylsulfonat-Probe vor und nach der Photoreaktion des Bithienylcyclopentens **40** verglichen werden. Die ersten nach längeren Pausen gemessenen Wendepunkte  $\vartheta_{\text{wp}}$  einer Messreihe unterscheiden häufig stark von den Werten aus nachfolgenden Temperaturzyklen. Möglicher Weise gehen die-

se Abweichung auf einen Phasenübergang unterhalb der Klärtemperatur zurück. So deuten die Messergebnisse beim stufenförmigen Aufheizen einiger reiner Demethylnonylsulfonat-Proben (Abb. 3.22 a, c S. 58) auf ein 2-Phasengebiet zwischen zwei flüssigkristallinen Phasen hin. Eine bei Raumtemperatur stabile Phase, die nur langsam entstünde, wäre zwar beim ersten Aufheizen der Probe vorhanden, hätte aber keinen Einfluss mehr auf die nachfolgenden Temperaturzyklen. Deutlich abweichende Messwerte der ersten Messzyklen werden deshalb beim Vergleich der Wendepunkte  $\vartheta_{\text{wp}}$  nicht berücksichtigt.

Die Temperaturen am Wendepunkt  $\vartheta_{\text{wp}}$  unterscheiden sich für unbelichtetes und belichtetes Demethylnonylsulfonat **4<sub>g</sub>**/**40** bei größerer rel. Luftfeuchtigkeit ( $a_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0.85$ ) nicht erkennbar (Abb. 3.25 d). Nur bei der Probe mit dem niedrigsten Wassergehalt ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ ) geht  $\vartheta_{\text{wp}}$  etwas zurück, wenn zuvor das zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** im Komplex angereichert wurde (Abb. 3.25 e). Nach dem ersten UV-Belichten lag die Temperatur am Wendepunkten  $\vartheta_{\text{wp}}$  (grau unterlegt) etwa 0.3 K niedriger als jene Werte, die zuvor oder danach an selben Probe gemessen wurden, wenn diese kein zyklisches Isomer **40<sub>c</sub>**, sondern nur **40** enthielt. Nach wiederholtem Belichten wird der Effekt  $\Delta_{h\nu}T_{\text{wp}} = (-0.34 \pm 0.09) \text{ K}$  von den Schwankungen  $\sigma_{\vartheta_{\text{wp}}} \approx 0.28 \text{ K}$  und einem allmählichen Rückgang der Phasenübergangstemperatur überlagert. Gemessen an der Breite des 2-Phasengebietes zwischen hexagonaler und isotroper Phase, ist die Temperaturdifferenz  $\Delta_{h\nu}T_{\text{wp}}$  recht klein. Einer Anwendung des Effektes stünden deshalb ähnliche Schwierigkeiten entgegen wie der direkten Beobachtung (Abb. 3.20 e S. 54), obwohl letztere tendenziell bestätigt, dass die Photozyklisierung von **40** zu **40<sub>c</sub>** die Phasenübergangstemperatur leicht herabsetzt.

Der Platz, den eingelagerte Farbstoffmoleküle im hydrophoben Teilvolumen beanspruchen, steht den Tensidketten nicht zur Verfügung. Das steife zyklische Photoisomer **40<sub>c</sub>** lässt sich vermutlich etwas schwieriger zwischen den Tensidketten unterbringen als das gleichgroße aber flexiblere Bisthienylcyclopenten **40** selbst, dass als syn- oder anti- Isomer in den hydrophoben Teil der Elementarzelle eingebaut werden kann. Schon die reine invers hexagonale Phase fordert bei niedrigem Wassergehalt eine hohe Flexibilität der Tensidketten, da die Differenz zwischen dem längstem und kürzestem Halbmesser des hydrophoben Teilvolumens dann am größten ist (Tab. 4.1 S. 83). Mit steigendem Wassergehalt nimmt dieser Unterschied ab, und die Alkylketten sollten den Farbstoff demzufolge leichter einlagern können. Vermutlich lässt sich der bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit beobachtete Temperaturunterschied  $\Delta_{h\nu}T_{\text{wp}}$  deshalb bei höherem Wassergehalt des Demethylnonylsulfonats **4<sub>g</sub>**/**40** nicht mehr nachweisen.

Man kann davon ausgehen, dass die Auswirkungen der Photozyklisierung auf den Flüssigkristall mit steigendem photochemischen Umsatz des Bisthienylcyclopentens zunehmen. Im [3,10]-Demethylnonylsulfonat-Komplex **4<sub>g</sub>**/**40** war der photostationäre Zustand jedoch auch nach 45 Minuten Belichtungszeit (366 nm, Abb. 3.21 b S. 56) noch nicht erreicht. Sofern trotz der in diesem Fall permanent angeregten Ringöffnung zyklisches Photoisomer **40<sub>c</sub>** entsteht, wird sich auch syn-Bisthienylcyclopentens **40** ins photochemisch aktive anti-Isomer umlagern. Diese thermische Reaktion lässt sich durch eine höhere Intensität des UV-Lichts nicht unmittelbar beschleunigen. Soll alles nachgebildete anti-**40** photozyklisieren, bestimmt die langsame syn-anti-Isomerisierung ( $\tau_3 \approx 3 \text{ h}$ , Abb. 3.18 a S. 52) die Reaktionsdauer. Ein mehrstündiges UV-Belichten wäre im Hinblick auf Nebenreaktionen nachteilig. Der photochemische Umsatz ließe sich vermutlich dennoch erhöhen, bis das syn-Isomer ebenfalls seine photostationäre Konzentration erreicht, indem nachgebildetes anti-Isomer in kurzen Belichtungsintervallen umgesetzt wird. Dem Vorteil einer etwas

größeren Temperaturverschiebung  $\Delta_{h\nu}T_{wp}$  im Komplex **4<sub>9</sub>/40** stünde die lange Gesamtschaltzeit gegenüber.

Die Photozyklisierung des Bisthienylcyclopentens **40** senkt die die Phasenübergangstemperatur  $\vartheta_{wp}$  des [3,10]-Demethylenononylsulfonats **4<sub>9</sub>/40** um circa 0.3 K. Der Temperaturunterschied ist fast so groß wie die Klärpunktdifferenzen ( $\Delta_{h\nu}T_{NI} \approx -0.5 \text{ K}^{[52]}$ ), die bei der Photozyklisierung von drei Bisthienylcyclopenten in 23 % wässriger nematischer CTAB-Lösung gemessen wurden. Das damals eingesetzte 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis-(2-methyl-3-thienyl)cyclopenten und dessen in 5-Thienylstellung mit Phenyl- oder  $\beta$ -Naphthylgruppen symmetrisch substituierte Abkömmlinge tragen keine Ladungen und werden wohl hauptsächlich im Inneren der CTAB-Mizellen eingelagert. In beiden untersuchten lyotrop flüssigkristallinen Systemen sind die vom Ringschluss ausgelösten Effekte vergleichbar, obwohl in den CTAB-Lösungen kein Substituent der Bisthienylcyclopentene durch ionische Gruppen auf der Mizelloberfläche verankert war. Anscheinend gelten für Farbstoffe, die ins hydrophobe Teilvolumen des flüssigkristallinen [3,10]-Demethylenononylsulfonats eingelagert werden, ähnliche Regeln wie für jene in den Mizellen der 23 % wässrigen CTAB-Lösung: z.B., dass gestreckte Moleküle, wie das zyklische Photoisomer, die Klärtemperatur der flüssigkristallinen Phase stärker absenken als Verbindungen mit kompakterer Struktur.<sup>[12,13]</sup>

Der Ringschluss des Bisthienylcyclopentens **40** senkt die Temperatur der Phasenumwandlung im [3,10]-Demethylenononylsulfonats **4<sub>9</sub>/40** um circa 0.3 K — eine kleine Veränderung verglichen mit dem Klärtemperaturanstieg  $\Delta_{h\nu}T_{NI} \approx 3 \text{ K}$ , über den nach der Photoisomerisierung von Azobenzo-15-krone-5 in 24 % nematischer CTAB-Lösung berichtet wurde.<sup>[11–13]</sup> Dies war Anlass, das deutlich überlegene Tensidsystem mit dem hier untersuchten [3,10]-Demethylenononylsulfonat **4<sub>9</sub>/40** zu vergleichen.

#### 4.7. Azobenzo-15-krone-5-Isomere in 24 % wässriger CTAB-Lösung

In 24 % wässrigem CTAB lösen sich bei 60 °C bis zu 0.014 mol/l trans-Azobenzo-15-krone-5. Oberhalb von 25 °C scheiden sich aus den im Dunkeln gelagerten Lösungen keine Kristalle ab. Der Klärpunkt der nematischen Phase sinkt proportional zur Konzentration der gelösten trans-Azobenzo-15-krone-5. Wird eine 24 % wässrige CTAB-Lösung, die zu Beginn 0.0089 mol/l trans-Azobenzo-15-krone-5 enthält ( $\Delta T_{IN} = -4.3 \text{ K}$ ), wenig oberhalb ihres ursprünglichen Klärpunkts mit einer 150 W Xenon-Lampe belichtet, kann in der anfangs optisch isotropen Tensidlösung nach ungefähr einer Stunde die anisotrope Phase nachgewiesen werden. Nach siebeneinhalbstündigem Belichten war die Klärtemperatur um ungefähr 3 K angestiegen. Diese Messergebnisse früherer Untersuchungen<sup>[11–13]</sup> wurden als Beleg dafür interpretiert, dass die bei der Photoisomerisierung gebildete cis-Azobenzo-15-krone-5 den Klärpunkt weniger stark absenkt als das trans-Isomer in gleicher Konzentration.

Wird der Versuch wiederholt und die trans-azobenzokronehaltige flüssigkristalline CTAB-Lösung dabei nur für wenige Minuten mit geringerer UV-Intensität belichtet, nimmt die Doppelbrechung deutlich ab (Abb. 3.28 a, b S. 72). Unmittelbar nach der Photoisomerisierung werden die niedrigsten Klärtemperaturen der nematischen Phase gemessen. cis-Azobenzo-15-krone-5 senkt den Klärpunkt offenbar stärker als das trans-Isomer — ein Ergebnis, das gegen die frühere Interpretation spricht und den Anstieg der Klärtemperatur nach langem Belichten zunächst nicht erklären kann. Wie sich der Klärpunkt in beiden Experimenten verändert, wird deshalb anhand



bekannter Eigenschaften der beteiligten Photoisomere diskutiert: trans-Azobenzo-15-krone-5 ist in Wasser praktisch unlöslich<sup>[72]</sup> und löst sich in wässrigem CTAB nur durch die Wechselwirkung mit den Mizellen,<sup>[11]</sup> hingegen lässt sich die beim Belichten gebildete cis-Azobenzo-15-krone-5 aus organischen Lösungsmitteln in die wässrige Phase extrahieren.<sup>[72]</sup>

trans-Azobenzo-15-krone-5 ist demnach im Mizellvolumen von Tensidketten umgeben und verändert sicher die Ausmaße und Gestalt der Mizellen, in die es eingebaut wird. Wie es die Stabilität der nematischen Phase beeinflusst, lässt sich allein aus der Molekülgröße jedoch nicht ableiten. Unsubstituiertes trans-Azobenzol, dessen Größe weitgehend mit dem hydrophoben Molekülteil der trans-Azobenzo-15-krone-5 übereinstimmt, erhöht die Temperatur, bei der die isotrope Phase in 24 % CTAB-Lösung entsteht, um ungefähr 4 K, wenn es in gleicher Konzentration (0.0089 mol/l) wie die trans-Azobenzo-15-krone-5 zugesetzt wird.<sup>[12]</sup> Benzo-15-krone-5-einheiten senken die Phasenübergangstemperatur hingegen um einen nahezu identischen Betrag unabhängig davon, ob diese als Einzelmolekül oder als Teil der trans-Azobenzo-15-krone-5 in wässrigem nematischem CTAB gelöst sind.<sup>[12]</sup>

Die Klärtemperatur der CTAB-Lösung könnte absinken, weil die Stäbchenmizellen der nematischen Phase in Gegenwart des Kronenethers vermehrt halbkugelartige Endkappen bilden, sich dadurch verkürzen und weniger einheitlich entlang einer Vorzugsrichtung ausrichten. Der Übergang von Stäbchen- zu Kugelmizellen wird häufig anhand des Packungsparameters:<sup>[108]</sup>

$$P = \frac{V}{Al} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} V \dots \text{hydrophobes Volumen eines Tensidmoleküls (pro Kopfgruppe)} \\ A \dots \text{Platzbedarf der Kopfgruppe auf der Mizelloberfläche} \\ l \dots \text{Länge des Tensidrestes bzw. maximaler Mizellradius} \end{cases} \quad (4.16)$$

diskutiert. In Kugelmizellen entfällt auf jedes Tensidmolekül ein Volumenanteil der ungefähr einem Kegel ( $P \leq \frac{1}{3}$ ) entspricht. Stäbchenmizellen werden in keilförmige Tensidvolumina unterteilt und diesen Packungsparameter zwischen  $\frac{1}{3} < P \leq \frac{1}{2}$  zugeordnet. Die Mizellform und damit auch der Klärpunkt hängt entscheidend vom Platzbedarf der Kopfgruppen  $A$  ab, weil sich die Länge  $l$  und das Volumen  $V$  der Tensidketten nicht verändern.

Die geringere Klärtemperatur der nematischen CTAB-Lösung nach Zugabe der Kronenether deutet daraufhin, dass die hydrophilen Ethylenglykolringe Platz auf der Mizelloberfläche beanspruchen. Beide Kronenethereinheiten der trans-Azobenzo-15-krone-5 sind soweit von einander entfernt, dass deren Wirkung in etwa jener einer äquivalenten Menge Benzo-15-krone-5 entspricht.<sup>[12]</sup> In der cis-Azobenzo-15-krone-5, die beim Belichten aus dem trans-Isomer entsteht, ist der Abstand zwischen Kronenetherringen deutlich kleiner. Möglicher Weise komplexieren beide Kronenethereinheiten der cis-Azobenzo-15-krone-5 sogar eine Trimethylammoniumkopfgruppe, ähnlich wie ein Kaliumion.<sup>[73]</sup> Unabhängig davon ob ein Komplex entsteht, ist der lokale Platzbedarf auf der Mizelloberfläche in der Umgebung des cis-Isomers größer als bei der trans-Azobenzo-15-krone-5. Die Neigung der Stäbchenmizellen Endkappen zu bilden nimmt zu, und somit geht die Klärtemperatur infolge des Belichtens weiter zurück. cis-Azobenzo-15-krone-5 kann zwar in die wässrige Phase übergehen, die Wechselwirkung mit den Mizellen bleibt aber erhalten. Wäre dies nicht der Fall, würde die Lösungsstruktur hauptsächlich von der geringeren Konzentration des trans-Isomers bestimmt, und die Klärtemperatur der nematischen CTAB-Phase sollte beim Belichten ansteigen.

Verlässt ein Teil der im Verlauf der Photoisomerisierung gebildeten cis-Azobenzo-15-krone-5 die Mizellen, stellt sich neben dem photostationären cis-trans-Verhältnis im Mizellinneren allmählich

auch eine stationäre Verteilung des cis-Isomers zwischen dem hydrophoben Mizellvolumen und der wässrigen Umgebung ein. Auch im wässrigen Teilvolumen wird das cis-Isomer beim Belichten angeregt, und die trans-Konzentration sollte eigentlich ansteigen bis das photostationäre Isomenverhältnis erreicht ist. Das im Wasser neu gebildete trans-Isomer müsste jedoch auf Grund seiner äußerst geringen Wasserlöslichkeit idealer Weise zurück in die Mizellen wandern. In diesem Fall würde die permanent angeregte Photoreaktion einen stationären Zustand aufrechterhalten, bei dem fortwährend cis-Azobenz-15-krone-5 aus den Mizellen heraus und das trans-Isomer hinein transportiert wird.

Unter realen Bedingungen fällt trans-Azobenz-15-krone-5 aus, sobald deren Konzentration im Wasser zu groß wird. Die bei 60 °C hergestellte Lösung in wässrigem CTAB ist offenbar bei niedrigeren Temperatur nur metastabil. Im Dunkeln bleibt die CTAB-Lösung der trans-Azobenz-15-krone-5 dennoch nahezu unbegrenzt erhalten. Diese Beständigkeit steht im Widerspruch zur gewöhnlichen Lebensdauer von Mizellen, die nur wenige Sekunden beträgt. Womöglich unterscheiden sich trans-azobenz-15-krone-5-haltige Mizellen im Bau von einfachen Kugel- oder Stäbchenmizellen, in denen auf jedes Tensidmolekül im Modell des Packungsparameters  $P$  ein kegel- oder keilförmiger Volumenanteil entfällt. Mizellen mit  $P \leq \frac{1}{2}$  können deshalb eigentlich nur radial ausgerichtete Moleküle aufnehmen, welche die Verweilzeit von Tensidionen in der Mizelle außer in ihrer direkten Umgebung kaum beeinflussen dürften. Ist hingegen  $P > \frac{1}{2}$ , könnten hydrophobe Moleküle im Zentrum der Mizellen eingelagert werden, da die zentrumsnahe Kontaktfläche des Tensidvolumens nicht wie im Kegel oder Keil auf einen Punkt bzw. eine Linie schrumpft.

Ist ein hydrophobes ebenes Molekül beidseitig von Tensidmolekülen umgeben, entsteht eine Tensiddoppelschicht, die einer Membran ähnelt. Membranen und Vesikel sind viel beständiger als Mizellen. Möglicher Weise zerfällt die Lösung der trans-Azobenz-15-krone-5 in wässrigem CTAB nicht, weil Tensidmoleküle das Solubilisat in einer Doppelschicht einschließen. Der Packungsparameter dieser Struktur weicht jedoch stark vom Gleichgewichtswert am Übergang zwischen Faden- und Kugelmizellen ab, und es ist nachvollziehbar, dass die mutmaßliche Doppelschicht nur entsteht, wenn die trans-Azobenz-15-krone-5 bei 60 °C in wässrigem CTAB aufgelöst wird. Für eine speziell strukturierte Umgebung der trans-Azo-15-krone-5 in wässrigem CTAB spricht zudem die geringe Löslichkeit dieser Substanz in wässrigem AOT<sup>[74]</sup> oder im [3,10]-Demethylnonnonylsulfonat. Beide Systeme stellen höhere Anforderung an die Packung der Tensidmoleküle als CTAB-Mizellen. Unter den Messbedingung  $\vartheta < 40$  °C reicht die thermische Energie selbst in der CTAB-Lösung nicht aus, um alle trans-Azobenz-15-krone-5 in die Mizellen einzubauen, die im wässrigen Teilvolumen aus dem cis-Isomer entsteht. Das schlecht wasserlösliche trans-Isomer fällt demzufolge aus.

Wird die azobenzehaltige CTAB-Lösung nur kurz belichtet, bis das photostationäre cis-trans-Verhältnis nahezu erreicht ist und anschließend abgewartet, bis sich das cis-Isomer wieder komplett in die trans-Form umgewandelt hat, liegt der Klärpunkt etwas höher als vor dem Belichten. Nach jedem Belichtungs-Relaxations-Zyklus stieg die Klärtemperatur ein wenig. Das ganze Ausmaß des metastabilen Zustands verdeutlicht jedoch das ursprüngliche Experiment: 0.0089 mol/l gelöste trans-Azobenz-15-krone-5 senken den Klärpunkt der nematischen CTAB-Phase um 4.3 K, nach langem Belichten bleiben davon 1.3 K übrig, d. h. zumindest 70 % der bei 60 °C gelösten Azobenz-15-krone-5 lassen sich bei 32.5 °C photoinduziert ausfällen.

Deutet man das Experiment auf diese Weise, erreicht das Tensidsystem den Ausgangszustand mit vollständig gelöster Azobenz-15-krone-5 und niedrigem Klärpunkt nicht mehr, ohne dass von außen eingegriffen wird. Abgeschlossen wäre der Schaltzyklus erst, wenn die ausgefallene trans-Azobenz-15-krone-5 (Abb. 3.28 e S. 72) bei 60 °C wieder aufgelöst würde. Nachteilig ist zudem, dass die optische Anisotropie der Farbstoffkristalle jene der nematischen CTAB-Lösung wesentlich übersteigt. Ein Schalter oder Speicher, der isomere Zustände eines einzelnen Moleküls ausnutzt, lässt sich in der nematischen CTAB-Lösung mit einer Azobenz-15-krone-5-Konzentration von 0.0089 mol/l nicht realisieren.

Für Vergleiche mit anderen Systemen ist jene Klärtemperaturdifferenz der 24 % CTAB-Lösung interessant, die der Photoisomerisierung von Azobenz-15-krone-5 relativ sicher zugeordnet werden kann. Der Klärpunkt der nematischen Phasen, die 0.0089 mol/l Azobenz-15-krone-5 enthielt, sank beim ersten dreiminütigen Belichten um  $\Delta_{h\nu}T_{NI} \approx -1.5$  K (Abb. 3.28 a). Wird die Probe nach vollständiger Rückbildung der trans-Azobenz-15-krone-5 erneut belichtet (Abb. 3.28 b), ging die Klärtemperatur nur um  $\Delta_{h\nu}T_{NI} \approx -0.48$  K zurück. Die abnehmende Wirkung des Lichts resultiert vermutlich ebenso wie die leichte Klärpunkterhöhung nach der thermischen Rückreaktion aus dem metastabilen Zustand des Tensidsystems.

Die Messungen zeigen, dass die Photoisomerisierung der Azobenz-15-krone-5 den Klärpunkt der nematischen Phase senkt. In einer Lösung, die abgesehen von der thermischen cis-trans-Isomerisierung thermodynamisch stabil ist, ließe sich dieser Effekt tatsächlich ausnutzen, um die Isomerenanteile der Azobenz-15-krone-5 aus dem optischen Verhalten der umgebenden CTAB-Lösung zu bestimmen. Bei 32.5 °C dürften sich bis zu 0.0027 mol/l trans-Azobenz-15-krone-5 thermodynamisch stabil in 24 % wässrigem CTAB lösen, sofern man annimmt, dass im ursprünglichen Experiment nach siebeneinhalbständigen intensivem Belichten sämtliche metastabil gelöste Azobenz-15-krone-5 zumindest die Mizellen verlassen hat und größtenteils ausgefallen ist. Steigt der photoinduzierte Klärtemperaturunterschied  $\Delta_{h\nu}T_{NI}$  proportional zur Stoffmenge der Azobenz-15-krone-5, die vom trans- ins cis-Isomer umgewandelt wird, sollte die Photoreaktion den Klärpunkt um bis zu 0.45 K senken, wenn die CTAB-Lösung 0.0027 mol/l Azobenz-15-krone-5 enthält.

Der Schätzwert stimmt nahezu mit den  $\Delta_{h\nu}T_{NI}$  aus den Folgemessungen für die 0.0089 mol/l Azobenz-15-krone-5-Lösung (Abb. 3.28 b) überein. trans-Isomer, das bei der hohen Solubilisatorkonzentration nach dem ersten Belichten im wässrigen Teilvolumen entsteht, wird offenbar von den Mizellen größtenteils nicht mehr aufgenommen, und ab dem zweiten photochemischen Schaltzyklus beeinflusst fast ausschließlich thermodynamisch stabil gelöste Azobenz-15-krone-5 die Mizellstruktur. Der beim dritten Belichten gemessene kleinste Wert für  $\Delta_{h\nu}T_{NI} = -0.44$  K dürfte demnach der maximalen photoinduzierbaren Klärtemperaturdifferenz einer thermodynamisch stabilen Azobenz-15-krone-5-CTAB-Lösung nahekommen.

Vermutlich wurde schon im ursprünglichen Experiment ein Gemisch von Regioisomeren der Azobenz-15-krone-5 eingesetzt. Gemessene Klärtemperaturdifferenzen lassen sich so kaum eindeutig der Photoisomerisierung einer Substanz zuordnen. Soll aus dem optischen Verhalten der CTAB-Lösung jedoch nur geschlossen werden, ob die Lösung zuvor belichtet wurde und dabei cis-Isomere entstanden sind, bietet das Azobenzengemisch praktische Vorteile. Thermodynamisch stabile Lösungen erleichtern reproduzierbare Messungen, lösen aber nur geringe Mengen Azobenz-15-krone-5. Somit wäre der maximal erreichbare Klärpunktunterschied  $\Delta_{h\nu}T_{NI}$  kleiner, wenn lediglich ein Regioisomer der Azobenz-15-krone-5 in wässrigem CTAB gelöst würde.

Frühere Untersuchungen<sup>[11–13]</sup> hatten gezeigt, dass sich trans-Azobenzo-15-krone-5 bei 60 °C gut in 24 % wässrigem CTAB löst, und die Klärtemperatur der nematischen CTAB-Phase proportional zur Solubilisatkonzentration abnimmt. Oberhalb einer Konzentration von ungefähr 0.0027 mol/l ist die trans-Azobenzo-15-krone-5 jedoch bei der Messtemperatur nur metastabil gelöst und fällt nach dem Belichten und anschließender thermischer cis-trans-Isomerisierung aus. Dieser Effekt war bei den ursprünglichen Messungen unbekannt, und die höhere Klärtemperatur wurde der beim Belichten entstandenen cis-Azobenzo-15-krone-5 zugeschrieben. Tatsächlich senkt cis-Azobenzo-15-krone-5 die Klärtemperatur bei gleicher Konzentration noch stärker als das trans-Isomer. Wird eine thermodynamisch stabile gesättigte Lösung der trans-Azobenzo-15-krone-5 in 24 % wässrigem CTAB belichtet, sinkt die Klärtemperatur der nematischen Phase schätzungsweise um bis zu  $\Delta_{h\nu}T_{\text{NI}} \approx -0.44 \text{ K}$  infolge der Photoisomerisierung. Neben dem umgekehrten Vorzeichen ist der Effekt somit ungefähr sechsmal kleiner als ursprünglich angenommen.

#### 4.8. Die Grenzen des isothermen Schaltens

Die photochemische trans-cis-Isomerisierung der Azobenzo-15-krone-5 destabilisiert die nematische Phase der CTAB-Lösung ein wenig, und die Klärtemperatur geht um etwa jenen Betrag zurück, der auch bei der Photozyklisierung einiger Bisthienylcyclopentene ( $\Delta_{h\nu}T_{\text{NI}} \approx -0.5 \text{ K}$ <sup>[52]</sup>) in 23 % wässrigem CTAB gemessen wurde. Hexagonal flüssigkristallines [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **49**, das 6.9 %<sub>N</sub> **40** enthält, wandelt sich nach dem photochemischen Ringschluss des Farbstoffs ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen in die isotrope Phase um. Im 2-Phasengebiet des Komplexes lässt sich ein Temperaturunterschied von etwa  $\Delta_{h\nu}T_{\text{wp}} \approx -0.3 \text{ K}$  nachweisen. Anders als in der CTAB-Lösung beeinflusst die Photoreaktion den Klärpunkt  $\vartheta_{\text{HI}}$  des Komplexes jedoch nicht, was die Beobachtung des Effektes etwas erschwert.

Lange Stäbchenmizellen, die sich nicht mehr frei drehen können und entlang der Längsachse ausrichten, erzeugen die optische Anisotropie der nematischen CTAB-Lösung. Mit zunehmender Temperatur werden die Mizellen kürzer, und am Klärpunkt sind diese schließlich in der Lage sich so weit zu drehen, dass die Vorzugsorientierung verloren geht. Die grundlegende mizellare Struktur der Lösung samt der in den Mizellen eingelagerten Moleküle bleibt am Phasenübergang aber erhalten. Im Gegensatz dazu löst sich der invers hexagonale Flüssigkristall völlig auf, wenn die [3,10]-Demethylionen-Komplexe in die isotrope Phase übergehen. Anders als in den Mizellen stören die im Flüssigkristall eingelagerten Farbstoffmoleküle die Ordnung benachbarter Tensidketten und verschieben den Phasenübergang in ihrer Umgebung zu tieferen Temperaturen. Reste des hexagonalen Flüssigkristalls, die wenig unterhalb der Klärtemperatur mit der isotropen Phase im Gleichgewicht stehen, enthalten somit keinen Farbstoff mehr, und das angereicherte Photoisomer beeinflusst den Klärpunkt nicht messbar.

Nach dem ersten Belichten der frisch hergestellten 0.0089 mol/l Azobenzo-15-krone-5-Lösung in 24 % wässrigem CTAB geht der Klärtemperatur deutlich stärker zurück als in den beiden Folgemessungen. Die Lösung erreicht trotz der thermischen cis-trans-Isomerisierung der Azobenzo-15-krone-5 den Ausgangszustand nicht mehr. Noch deutlicher unterschieden sich Anfangs- und Endzustand im ursprünglichen Experiment.<sup>[11–13]</sup> Auch die photochemische Ringöffnung eines laurylsubstituierten Spiropyrans löst in flüssigkristallinem wässrigen Phytantriol einen ein-drucksvollen Strukturumbau aus.<sup>[9]</sup> Nach dem thermischen Ringschluss zurück zum Spiropyran unterscheidet sich die Flüssigkristallstruktur aber ebenfalls von jener vor dem Belichten. Das

Spiropyran wurde bei 70 °C im Phytantriol-Wasser-Gemisch aufgelöst. Die so hergestellten Lösungen sind vermutlich ähnlich wie jene der Azobenz-15-krone-5 in CTAB bei 25 °C metastabil und zerfielen deshalb auch in der einwöchigen Ruhezeit vor der Messung nicht. Derartige metastabile Zustände sind für Anwendungen interessant, bei denen die Phasenumwandlung einmalig und gezielt ausgelöst werden soll, und es nicht stört, wenn der metastabile Zustand spontan oder aus unvorhergesehenem Anlass zerfällt.

Die Worte schalten und umkehrbare Strukturwechsel verbindet man hingegen intuitiv mit der Möglichkeit mehrfach zwischen zwei Zuständen, beispielsweise einer flüssigkristallinen und optisch isotropen Phase, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls  $T_u < T < T_o$  nach Belieben photochemisch hin- und herzuschalten. Die Struktur einer thermodynamisch stabilen Phase wird durch ein Minimum der freien Energie  $dg = 0$  als Funktion aller unabhängigen Parameter bestimmt, die nicht von außen vorgegeben werden. Vor dem Schalten entspricht dieses Minimum der Ausgangsstruktur, der Endzustand hat zu diesem Zeitpunkt eine höhere freie Enthalpie. Beim Schalten tauschen beide Zustände durch die unterschiedliche Wirkung der Solubilisatoren die Rollen. Mit der Isomerisierung geht also eine Änderung der freien Enthalpie einher, die jener Arbeit entspricht, die das Solubilisat im Reaktionsverlauf leisten muss.

Unabhängig davon, ob Bisthiencyclopentene oder Azobenz-15-krone-5 in nematischem CTAB oder flüssigkristallinem Demethylnonylsulfonat **4**<sub>9</sub> isomerisieren, wurden in dieser Arbeit lediglich kleine Änderungen der Phasenumwandlungstemperatur von  $|\Delta_{hv}T| \leq 0.5 \text{ K}$  beobachtet. Im Demethylnonylsulfonat **4**<sub>9</sub> beeinflusst der Ringschluss des Bisthiencyclopentens **40** den Phasenübergang zudem nur bei geringem Wassergehalt, d. h. wenn die Struktur sehr dicht gepackt ist. Das starre zyklische Photoisomer **40**<sub>c</sub> behindert die Bildung des hexagonalen Flüssigkristalls im wasserarmen Demethylnonylsulfonat ein wenig stärker als das flexible Bisthiencyclopenten **40**. Letztlich verändern sterische Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Komplex die Umwandlungstemperatur ähnlich wie in der nematischen CTAB-Lösung.<sup>[12,13]</sup> Am Beispiel der Azobenz-15-krone-5 in nematischem CTAB zeigt sich, dass die erste Photoreaktion in einer frisch hergestellten Probe den Zerfall metastabiler Strukturen auslösen kann. Wie stark die Photoisomere einer Substanz den Phasenübergang stabiler Flüssigkristallstrukturen beeinflussen, lässt sich deshalb erst nach mehreren photochemischen Schaltzyklen beurteilen. Die Resultate sind gegebenenfalls deutlich kleiner als nach dem ersten Belichten.

## 5. Zusammenfassung

Hergestellt wurde ein neuartiger Polyelektrolyt, der es gestattet, mit Ionenalkylsulfaten begonnene Untersuchungen flüssigkristalliner Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe<sup>[38,39]</sup> auszuweiten. Die Struktur der synthetisierten Polyamine entspricht weitgehend jener der Ionene, jedoch ersetzen einfach methylierte Stickstoffatome die quartären Ammoniumgruppen in der Polymerkette des Ionens. Der als Demethylien bezeichnete kationische Polyelektrolyt entsteht, wenn das Polyamin bei der Komplexsynthese von Alkylsulfonsäuren protoniert wird. Anorganische Salze fallen dabei keine an. Der Komplex wird lediglich vom Lösungsmittel befreit, braucht aber nicht gereinigt zu werden. Farbstoffe, die Säuregruppen tragen, können dadurch sehr einfach und in definierter Menge anstelle von Alkylsulfonationen in den Komplex eingebaut werden, der im nahen UV selbst nur wenig Licht absorbiert.

Das [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> und längerkettige Alkylsulfonat-Komplexe bilden mit Wasser, das über die Gasphase aufgenommen wird, ähnlich wie Ionenalkylsulfate hexagonale Flüssigkristallstrukturen. Sind die Tensidketten kürzer, kristallisieren die Komplexe ganz oder teilweise. Für Ionenalkylsulfate gefundene Regeln,<sup>[39]</sup> wie lang die Alkylketten im Polyelektrolyt sein dürfen, damit eine flüssigkristalline Phase entsteht, gelten tendenziell auch für die Demethylien-Komplexe. Ein wesentlicher Vorteil der Demethylienalkylsulfonate liegt in deren Hydrolysebeständigkeit, die auch Messung jenseits von 100 °C in Gegenwart von Wasser zulässt. Mit Zunahme der rel. Luftfeuchtigkeit und des Wassergehaltes im Komplex steigt die Klärtemperatur hexagonal flüssigkristalliner [3,10]-Demethylien-Komplexe anfangs, durchläuft ein Maximum und fällt relativ steil ab, sobald sich der Wasserdampfdruck der Sättigung nähert. Der Existenzbereich des hexagonalen Flüssigkristalls ähnelt in der Umgebung des Klärpunktmaximums dem 2-Phasengebiet einer Homopolymerlösung. Wird anstelle des Volumenbruchs in den Gleichungen der FLORY-HUGGINS-Theorie formal die Wasseraktivität eingesetzt, lässt sich mit diesen die Abhängigkeit der Klärtemperaturen von der Wasseraktivität bzw. relativen Luftfeuchtigkeit näherungsweise nachvollziehen.

Im Komplex bringt die Segregation wässriger und hydrophober Anteile in der Regel eine flüssigkristalline Struktur aus 2D-hexagonal dicht gepackten Zylindern hervor. Mit wachsender Länge der Tensidketten nehmen die charakteristischen Ausmaße der Flüssigkristallelementarzelle zu, und die Komplexe mehr Wasser auf. Das Klärpunktmaximum wandert dabei zu größeren Temperaturen und höherer rel. Luftfeuchtigkeit. Für das [3,10]-Demethylienonnylsulfonat **4**<sub>9</sub> wurde daneben bei 80.7 % rel. Luftfeuchtigkeit eine kubisch flächenzentrierte Struktur mittels RÖNTGEN-Streuung nachgewiesen. Alle gefundenen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus ei-

nem kontinuierlichen hydrophoben und getrennten wässrigen Teilvolumen. Kühlen die Komplexe schnell aus dem isotropen Zustand ab, entstehen in Flachkapillaren anstelle der typischen Fächertextur, die beim allmählichen Abkühlen zu wachsen beginnt, zum Teil millimetergroße Bereiche, deren optisches Verhalten für eine weitgehende einheitliche Orientierung der hexagonalen Phase spricht.

Ziel war es, Bisthienylcyclopentene,<sup>1</sup> an die Alkylreste mit anionischen Endgruppen gebunden sind, als photoreaktiven Chromophor in den Komplex einzubauen. Deren offene und zyklische Photoisomere sollen die Stabilität des Flüssigkristalls möglichst unterschiedlich beeinflussen. In der Regel wurden zwei Farbstoffvarianten synthetisiert, in denen die anionischen Substituenten entweder außen an den 5-Thienyl- oder direkt an den reaktiven inneren 2-Thienylkohlenstoffatomen mit dem Chromophor verknüpft sind. In ersten Versuchen wurden geschützte 11-(Halogenmethylthienyl)undec-10-insäuren **11/15** zu zwei regioisomeren 1,2-Bis-{[10-(4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)-decin-1-yl]-methyl-3-thienyl}cyclopenten **12/16** umgesetzt, die sich auf Grund offensichtlicher Nebenreaktionen beim Ringschluss jedoch nicht für den Einbau in Dime-thylionenkomplexe eignen.

In den weiteren Synthesen wurden Alkylsulfonatreste jeweils im letzten Reaktionsschritt mit zwei dafür hergestellten 1,2-Bis(ethinyl-3-thienyl)cyclopenten **21/24** verknüpft. Werden **21** oder **24** mit 10-(5-Iod-2-thienyl)decylsulfonat **35** gekuppelt, entstehen Disulfonate des 1,2-Bis-[2-methyl-5-(2-thienylethinyl)-3-thienyl]cyclopentens **36**, dessen Photozyklisierung nicht eindeutig verläuft, bzw. des 1,2-Bis-[5-methyl-2-(2-thienylethinyl)-3-thienyl]cyclopenten-Chromophors **37**, der, anstatt einen Ringschluss einzugehen, beim Belichten lediglich gelb fluoresziert. Im Unterschied dazu erwiesen sich beide 1,2-Bis-{[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}-cyclopenten-Isomere **40/41**, die beim Verknüpfen von 4-Azidobutylsulfonat **39** mit den Kernchromophoren **21/24** entstehen, als geeignet für weitere Messungen.

1,2-Bis-[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]cyclopenten **49** wurde in vier Stufen ausgehend vom 2-Methylthiophen hergestellt. Beim Versuch, CTAB aus dem Reaktionsgemisch mit Polyacrylat zu fällen und vom Chromophor zu trennen, riss der Polyelektrolyt-Tensid-Komplex den anionischen Farbstoff **49** vollständig mit, und bestätigte so die Vermutung, dass Komplexe alkylsubstituierte Chromophore gut in ihre Struktur einbauen. Der Ringschluss von **49** und des 2-triazolyl-substituierten Farbstoffs **41** verlief weniger eindeutig als beim 1,2-Bis-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopenten **40**, mit dem alle längeren Versuche zum Verlauf der Ringschlussreaktion durchgeführt wurden. Die Ringöffnung lief bei allen drei Verbindungen ausschließlich photochemisch und nahezu ohne Nebenreaktion ab und wird für **41** durch die Triazolylreste an den reaktiven Kohlenstoffatomen stark beschleunigt.

In Wasser bildet das zyklische Isomer **40<sub>c</sub>** kleinere J-Aggregate mit einer breiten langwelligen Absorption, die fast bis 900 nm reicht. Diese zerfallen wieder, allerdings recht langsam, wenn die Einzelmoleküle von **40<sub>c</sub>** zur Ringöffnung angeregt werden. Spektren vom Ringschluss eines Bis(pyridiniumthienyl)cyclopentens<sup>[107]</sup> deuten darauf hin, dass nicht **40<sub>c</sub>** alleine, sondern auch zyklische Photoisomere anderer geladener Bisthienylcyclopentene in Wasser J-Aggregate bilden. Amphiphile Fremdmoleküle, wie z. B. CTAB, unterdrücken die J-Aggregatbildung von **40<sub>c</sub>** vollständig.

<sup>1</sup>Hergestellt wurden 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis-(3-thienyl)cyclopentene mit 2,5-substituierten Thiophenringen. In den verkürzten Substanznamen sind alle Fluoratome und teilweise 2- oder 5-Methylgruppen weggelassen.

Die Klärtemperaturen der farbstoffhaltigen [3,10]-Demethylenalkylsulfonate sind tendenziell niedriger bei reinen Komplexen, was zum Teil auch der geringeren Alkylsulfonsäurezugabe geschuldet ist, die für farbstoffhaltige Komplexe schon bei pH 6 vor dem Äquivalenzpunkt endet. Die Photoreaktionen des 2-triazolyl-substituierten **41** und des langkettigen Chromophors **49** verändern die Doppelbrechung im Komplex nur vorübergehend, und meist nimmt diese infolge der Photoreaktion ab, selten hebt eine Ringöffnung kurz nach der Photozyklisierung deren Wirkung teilweise auf.

Der Ringschluss der 5-triazolyl-substituierten Verbindung **40** verteilt sich in wässrigem CTAB auf zwei Prozesse erster Ordnung. Diese werden der direkten Zyklisierung von anti-**40** und jener mit vorheriger syn-anti-Isomerisierung zugeordnet. Die Umsatzanteile beider Teilprozesse sind ungefähr proportional zu den Zeitkonstanten. Bei der Photozyklisierung von **40** im Komplex kommt ein noch langsamerer Prozess hinzu, vermutlich beeinflusst die Bindung des Farbstoffdianions an die Polyelektrolytketten, wie schnell sich syn-**40** ins photoreaktive anti-Isomer umlagert. Im Existenzbereich der hexagonalen Phase entfallen ungefähr gleiche Umsatzanteile auf die beiden längeren Zeitkonstanten. Bei höheren Temperaturen im isotopen Zustand steuert hingegen der langsamste Prozess den größten Umsatzanteil zum photochemischen Ringschluss bei.

Nur im [3,10]-Demethylennonylsulfonat **49**, das 6.9 %<sub>N</sub> **40** und wenig Wasser ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.807$ ) enthielt, ließen sich Auswirkungen der Photoisomeren **40/40<sub>c</sub>** auf den Phasenübergang zwischen hexagonalem Flüssigkristall und dem isotrope Zustand nachweisen. Misst man die unterschiedliche Schwächung von linear polarisiertem roten Licht, welches die zyklische Form **40<sub>c</sub>** kaum absorbiert, im Verlauf des Phasenübergangs, unterscheidet sich die Temperaturen am Wendepunkt der logarithmierten Transmission ohne und in Gegenwart des zyklischen Photoisomers **40<sub>c</sub>** um  $\Delta_{h\nu}T_{\text{wp}} = (-0.34 \pm 0.09) \text{ K}$ . Der Temperaturunterschied ist verglichen mit der Breite des 2-Phasengebietes klein und wird von Alterungseffekten im Komplex überlagert, ist aber dennoch zu erkennen, wenn der strukturiert belichtete hexagonale Flüssigkristall in die isotrope Phase übergeht.

Die im [3,10]-Demethylennonylsulfonat **49/40** gemessene Temperaturänderung ist etwas kleiner als jene Klärpunktunterschiede, die der Ringschluss einiger Bisthiencylcyclopentene in nematischem wässrigem CTAB auslöst.<sup>[52]</sup> Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die früher beobachteten größeren Klärtemperatursprünge<sup>[11–13]</sup> der nematischen CTAB-Lösung nach der Photoisomerisierung von trans-Azobenzo-15-krone-5 auf einer Übersättigung der bei 60 °C hergestellten Lösung beruhen. Der Einfluss des metastabilen Ausgangszustandes auf das Versuchsergebnis fiel jedoch erst auf, als das Experiment mit der selben Probe wiederholt wurde. Schon nach einmaligem Belichten und anschließender cis-trans-Isomerisierung gleicht sich die Wirkung der Photoreaktion  $\Delta_{h\nu}T_{\text{NI}} \approx -0.48 \text{ K}$  dem üblichen Niveau an. Dieses Ergebnis dämpft die großen Erwartungen hinsichtlich des isothermen Schaltens. Temperaturänderungen, die auf unterschiedlichen Wechselwirkungen der Photoisomeren mit dem umgebenden Flüssigkristall beruhen, sind verglichen mit der Breite des 2-Phasengebietes in [3,10]-Demethylenalkylsulfonaten schlicht zu klein, um deren Doppelbrechung so stark zu verändern, dass einem der Kontrast in einer partiell belichteten Probe zwischen senkrecht gekreuzten Polarisationsfiltern sofort ins Auge fiele.



## 6. Ausblick

Die Polyaminsynthese ist in der gegenwärtigen Form recht aufwendig und liefert Makromoleküle mit relativ geringer Molmasse. Wurzel des Problems sind vermutlich die Carbonylgruppen in der Hauptkette des Polyamids, das mit Natriumbis-(2-methoxyethoxy)alanat zum Polyamin reduziert wird. Das lösliche Aluminiumhydrid ist ein vergleichsweise teures Reduktionsmittel, darüber hinaus können bei der Hydrolyse Amidgruppen, die nicht vollständig bis zum Amin reduziert wurden, und folglich auch die Polymerketten gespalten werden.

Umgehen lässt sich dieses Problem, indem man die Carbonylgruppen aus der Polymerkette verbannt. Würde anstelle des Carbonsäurediimidazolid ein Dialdehyd mit den  $\alpha, \omega$ -Bis-(N-methyl)-diaminen polykondensiert, ließen sich die Doppelbindungen im dabei gebildeten Polyenamin vermutlich mit Wasserstoff reduzieren. Als Katalysatoren kommen dafür jedoch nur gelöste Metallkomplexe infrage, da die Metallpartikel heterogener Katalysatoren Polymerketten mit mehreren potentiellen Bindungsstellen vermutlich irreversibel adsorbieren. Im Polyamin sollten dabei möglichst sämtliche Doppelbindungen hydriert werden, da es ansonsten zum Vernetzen neigt.

Polymere, deren Hauptkette ausschließlich Methylengruppen und acylierte Stickstoffatome enthält, lassen sich durch kationische Ringöffnungspolymerisation zyklischer Iminoester<sup>[109,110]</sup> synthetisieren. Die wachsenden Ketten sind unter günstigen Bedingungen so stabil, dass Blockpolymere hergestellt werden können,<sup>[110]</sup> und Polymere mit enger Molmassenverteilung entstehen. Poly(formyliminopropylen-alt-formyliminodecylen) als Vorstufe des [3,10]-Polyamins **4** könnte formal aus einem 17-Ring hergestellt werden, sofern dieser tatsächlich polymerisiert. Allein die Synthese des zyklischen Iminoesters dürfte einigen Aufwand erfordern. Im Polymer müssten darüber hinaus die Formylgruppen zu Methylresten reduziert werden. Anders als bei den Polyamiden **2** und **3** würden die Polymerketten auch bei unvollständiger Reduktion aber nicht gespalten.

Vorrangiges Ziel der alternativen Synthesen ist eine höhere Molmasse des Polyamins, damit die Wasserlöslichkeit der Demethylionen-Komplexe abnimmt, und diese auch in Gegenwart von überschüssigem Wasser definierte Flüssigkristallstrukturen bilden. Unter dieser Voraussetzung entstünde die wasserreichste Phase, ohne dass der Komplex Wasser über die Gasphase aufnehmen muss.

Aminblockpolymere böten den Vorteil, dass neben Polymerabschnitten, die mit dem Tensid vorrangig hydrophobe Strukturen bilden, dem Polymer weitere Blöcke hinzugefügt werden könnten, die auf eine bestimmte Funktion abgestimmt sind. Die Struktur des linearen Poly-(N-formylpropylenimins), das bei der Polymerisation von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazin entsteht, entspräche z. B.

nach einer Reduktion der Formyl- zu Methylgruppen weitgehend jener der basischen Seitenketten von Silafinen,<sup>[111,112]</sup> die Silikat-kügelchen für die Zellwände der Kieselalgen fällen.

Für Phasenumwandlungen, die von Photoreaktionen eingelagerter Substanzen ausgelöst werden, wären eine höhere Molmasse des Polyelektrolyten vermutlich sogar nachteilig, weil längere Polymerketten den Phasenübergang ggf. verlangsamen. Da die Struktur flüssigkristalliner Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe wesentlich vom Volumenverhältnis der hydrophoben und wässrigen Bestandteile im Komplex abhängt, sollten insbesondere Moleküle Phasenübergänge auslösen, die photochemisch mehrfach zwischen einem hydrophilen und einem hydrophoben Zustand hin- und hergeschaltet werden können und infolge der Photoisomerisierung vom wässrigen ins hydrophobe Teilvolumen des Komplexes oder in umgekehrter Richtung wandern.

Für Spiropyrane und strukturell verwandte Verbindungen, die zu Merocyaninen mit ausgeprägter polarer Grenzstruktur photoisomerisieren, läge ein derartiger Wechsel zwischen polarer und hydrophober Umgebung nahe. Die Merocyaninform wandelt sich jedoch häufig thermisch wieder ins Spiropyran um, oder Merocyanine, die eigentlich in polaren Lösungsmitteln thermisch stabile sind, hydrolysieren mit Wasser.<sup>[12,113]</sup> Es gibt also durchaus noch photochemische aktive Verbindungen, die in den Komplex eingebaut werden könnten, um zu prüfen, ob die Photoisomere den Klärpunkt unterschiedlich beeinflussen.

Einem Erfolg derartiger Untersuchungen stehen jedoch zwei Tatsachen entgegen. In der Literatur wird nicht deutlich zwischen photochemisch ausgelösten Phasenübergängen, die einmalig von metastabilen Zuständen ausgehen, und dem mehrfachen Umschalten zwischen zwei Phasen unterschieden, über deren Stabilität tatsächlich das angereicherte Photoisomer entscheidet. Die erste Variante der Phasenumwandlung liefert womöglich eindrucksvollere Bilder als ein Phasenübergang, der sich in einem breiten 2-Phasengebiet versteckt. Will man die Phasenumwandlung hingegen technisch anwenden, sind Veränderungen der Umwandlungstemperatur von 0.4 K oder 4 K vermutlich beide zu klein. Hat man z. B. an eine mechanische Kupplung im Sinn, in der immer etwas Reibungswärme entsteht, wäre eher eine Verschiebung um 40 K interessant. Eine solche Größenordnung ist für Effekte, die auf Wechselwirkungen mit gelösten Substanzen beruhen, jedoch unrealistisch. Letztlich wären photochemisch ausgelöste Phasenumwandlungen nur von Interesse, wenn der Phasenübergang selbst untersucht werden soll, beispielsweise dessen Verlauf.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Messverfahren

*Quellversuche:* Der zuvor im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknete Komplex wird in einem geschlossenen Gefäß über einer Kochsalzlösung aufbewahrt, bis die Masse der Probe nicht mehr ansteigt, und sich der Wasserdampfdruck über dem Komplex jenem der Salzlösung<sup>[114]</sup> angeglichen hat. Das aufgenommene Wasser wird als Massedifferenz von wasserhaltiger und trockener Probe berechnet.

*Polarisationsmikroskopie:* Die wasserhaltigen Komplexe wurden in Flachkapillaren aus Borosilikatglas (Vitrotubes™ cat# 3520) mit 0.2 mm optischer Weglänge/Dicke eingeschmolzen. Die Texturbilder wurden an einem Polarisationsmikroskop (Jenapol 30-0060) aufgenommen, das mit einem Heiztisch (Mettler FP 80, FP 82) und einer Kamera (Sigma SD9) ausgerüstet war. Geordnete Texturen entstehen, wenn die Proben langsam aus dem isotropen Zustand abkühlen ( $\dot{T} \approx -5 \text{ K/min}$ ).

*Röntgen-Streuung:* Die wasserhaltigen Komplexe wurden in zylindrischen Kapillaren (Hilgenberg Spezialglas Nr. 0140,  $\varnothing 0.5 \text{ mm}$ , 0.01 mm Wandstärke) eingeschmolzen. Streudaten bei Winkeln zwischen  $2^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$  wurden auf einem P4 Diffraktometer (Siemens, jetzt Bruker axs, Karlsruhe) mit  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) aufgenommen, die ein Graphitmonomator aus dem Spektrum (40 kV, 30 mA) filtert. Die Reflektionen wurden in Transmission innerhalb von 600 s mit einem HiStar / GADDS-Detektor gesammelt, der bei  $2\theta = 0^\circ$  12 cm entfernt von der Probe positioniert und mit einem Primärstrahlblocker ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ) versehen war. Die Streukurven  $I(2\theta)$  wurden in Schritten von  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$  durch Integration der 2-dimensionalen Streubilder berechnet.

Kleinwinkelstreudaten wurden mit einem 3-fach Pinhole-System (main slit  $\varnothing 200 \mu\text{m}$ ) gemessen, das am am IPF<sup>1</sup> konstruiert und gebaut wurde. Die  $\text{Cu K}_\alpha$ -Linie einer Rigaku-Drehanode (40 kV, 100 mA) wurden mit einer Osmic Konfokaloptik (Osmic Inc., Michigan, jetzt Rigaku) isoliert. Die Streustrahlung wurde mit einem marCCD RÖNTGEN-Detektor (MAR USA, Inc.) für Streuwinkel zwischen  $0.08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 3.55 \text{ nm}^{-1}$  ( $0.113^\circ \leq 2\theta \leq 5.0^\circ$ ) registriert, der mit einem Primärstrahlblocker ( $\varnothing 2 \text{ mm}$ ) ausgerüstet und 917 mm von der Probe entfernt war. Primäre Streudaten wurden über  $2 \times 600 \text{ s}$  gesammelt, und der Detektor mit Silberbehenat kalibriert. Bekannte Störimpulse des Detektors bei  $1.33 \text{ nm}^{-1}$ ,  $1.84 \text{ nm}^{-1}$  and  $2.01 \text{ nm}^{-1}$  sind aus den Streudaten entfernt.

---

<sup>1</sup>Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, D-01069 Dresden

*Molekulargewichte der Polyamine* wurden mit einem Dampfdruckosmometer (Knauer K-7000) bei 45 °C gemessen. Tropfen von Toluolenlösungen, die 10 g/l bis 40 g/l Polyamin enthielten, wurden gegen das reine Lösungsmittel gemessen. Die Apparatur wurde im genutzten Konzentrationsbereich mit Benzophenon kalibriert.

*NMR-Spektren* wurden mit den Bruker-Spektrometern DRX 500 bei 500 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 125 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) bzw. AC 300 bei 282 MHz ( $^{19}\text{F}$ ) gemessen, und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale neu hergestellter Verbindungen anhand der COSY, HSQC und HMBC-Spektren zugeordnet.

*UV-VIS-Spektren* wurden mit einem Varian Cary 50 Zweistrahlsspektrometer (Version 3.00) in 1 nm-Schritten aufgenommen. Die Messzeit pro Wellenlänge betrug bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen 12.5 ms bzw. 0.1 s beim Nachweis der optischen anisotropen Phase.

*Thermogravimetrische Messungen* wurden mit einem Netsch TG/DTA STA 409 ausgeführt, das mit einem Massenspektrometer Balzer MID gekoppelt ist, welches die Molekülmassen freigesetzter niedermolekularer Dämpfe und Pyrolysegase simultan registriert. Während der Messungen wurde der Reaktionsraum mit Argon gespült.

### 7.1.1. Klärpunktmessung bei definierter rel. Luftfeuchtigkeit

Demethylenalkylsulfonat, dessen Klärtemperatur bestimmt werden soll, wird in wenig Methanol gelöst und der Komplex beim Verdunsten des Lösungsmittel in der zentralen Bohrung ( $\varnothing 5$  mm) einer 1.25 mm dicke PTFE-Scheibe gesammelt, die als Probenkammer dient. Nach dem Trocknen der Probe im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird aus dem PTFE-Ring um die Probe ein sektorförmiger Ausschnitt entfernt, und der Komplex samt Ring zwischen einer mit Wasser gefüllten Zylinderküvette (Hellma 120-QS,  $l = 10$  mm,  $\varnothing = 20$  mm) und einer Quarzscheibe, die oberhalb des Probenraums eine außermittige Öffnung für den Gasaustausch besitzt, in den temperierten Messingblock (Abb. 7.1 a) eingebaut. Das Loch in der Quarzscheibe überlappt mit dem Ausschnitt über dem Probenraum. Innerhalb des gleichmäßig temperierten Blocks folgt auf eine Distanzhülse das Gefäß mit der Salzlösung, die den Wasserdampfdruck während der Messung vorgibt. Eine zweite wassergefüllte Zylinderküvette, die Wärme zwischen Block und Salzlösung transportiert, schließt sowohl das Lösungsgefäß, als auch die Probenkammer nach außen ab. Alle Teile im Block hält ein Gewinding zusammen, der in Abb. 7.1 a nicht dargestellt ist. Der Spalt oberhalb der Probenkammer im Messingblock wird während der Messung mit Polystyrolhartschaum thermisch isoliert.

Die Aktivität des Wassers in Kochsalzlösungen unterschiedlicher Konzentration und Temperatur wurde aus Tabellen<sup>[114]</sup> entnommen, und an ausgewählte, statisch gemessene Werte eine Gleichung angepasst, mit der die Wasseraktivität der NaCl-Lösungen, d. h. die rel. Luftfeuchtigkeit über der Probe, für sämtliche Messtemperaturen interpoliert wird:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{NaCl}} P_2(c_{\text{NaCl}}, T^{-1}). \quad (7.1)$$

$P_2$ , ein Polynom zweiten Grades von  $c_{\text{NaCl}}$  und  $T^{-1}$ , wird so angepasst, dass die mittlere quadratische Abweichung zwischen den berechneten Aktivitäten und den Tabellenwerten möglichst klein ist.

In Flachkapillaren eingeschmolzene Proben wurden auf der Mittelachse einer wassergefüllten 1 cm Fluoreszenzküvette fixiert (Abb. 7.1 b) und in einem temperierten Küvettenhalter vermessen, der anstelle des Messingblocks in den Strahlengang eingebaut wurde. Das Messlicht trifft in

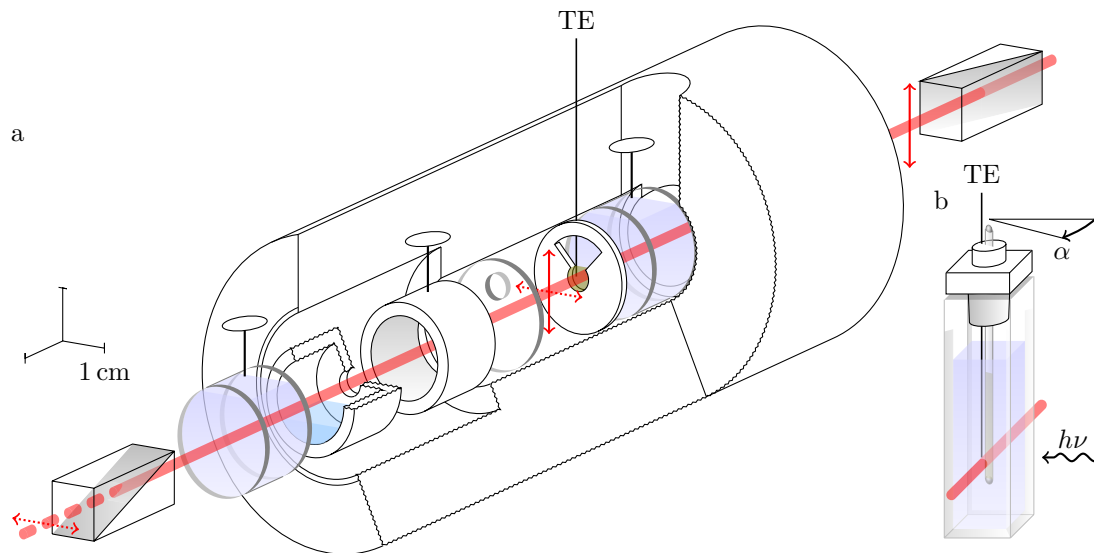


Abb. 7.1.: Die Klärtemperaturen der Demethylenalkylsulfonate  $\mathbf{4}_m$  wurden bei konstanter rel. Luftfeuchtigkeit in einem heizbaren Messingblock<sup>[12]</sup> gemessen, der in (a) aufgeschnitten skizziert ist. Der Probenraum wurde dafür angepasst und um ein Reservoir für die Salzlösung ergänzt, welche den Wasserdampfdruck über der Probe vorgibt. Ein GLAN-THOMSON-Prisma (rechts oben) erzeugt linear polarisiertes Messlicht (rot, Pfeile parallel zu  $\vec{E}$ ), das durch eine wassergefüllte Küvette, in die Probe (gelbe Zone in der PTFE-Scheibe) eintritt, deren Temperatur mit einem Thermoelement (TE) gemessen wird. Eine Quarzscheibe begrenzt den Probenraum und erlaubt den Gasaustausch durch ein Loch. Das Licht passiert ein Distanzstück, über welches das anschließende Lösungsreservoir befüllt wird, und verlässt den Block durch die zweite wassergefüllte Küvette, die wie die erste dem Wärmeaustausch zum Probenraum dient. Verändert eine optische anisotrope Probe den Polarisationszustand des Messlichtes, passiert der dann vorhandene horizontale Anteil das zweite GLAN-THOMSON-Prisma. (b) In Flachkapillaren eingeschmolzene Proben wurden in einer wassergefüllten Fluoreszenzküvette vermessen, die sich in einen temperierten Küvettenhalter befindet. Die Temperatur des Wasser wird mit einem Thermoelement (TE) neben der Kapillare in der Höhe gemessen, in welcher das Messlicht die Kapillare passiert. Soll die Probe im Verlauf der Messung belichtet werden ( $h\nu$ , senkrecht zum Messstrahl), wird die Kapillare um  $\alpha = 30^\circ$  aus der senkrechten Position zum Messstrahl herausgedreht.

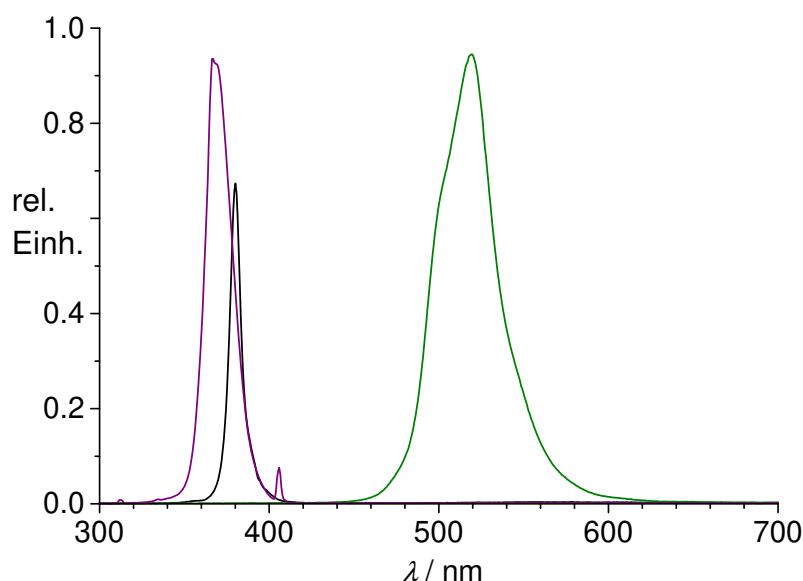


Abb. 7.2.: Spektren der Bestrahlungslampen: Leuchtstoffröhre  $\lambda_{\max} \approx 366$  nm (Philips PL-S9W/S Black Light, violette Kurve), UV-Leuchtdiode  $\lambda_{\max} \approx 380$  nm (OSA OCU-400UA375, schwarze Kurve), grüne Leuchtdiode  $\lambda_{\max} \approx 520$  nm (LT E63C-CADB-35, grüne Kurve). Die Spektren geben Intensitäten unterschiedlicher Lichtquellen nicht maßstäblich wieder.

der Regel senkrecht auf die Probenkapillare ( $\alpha = 0^\circ$ ). Soll hingegen während der Messung eine Photoreaktion in der Probe angeregt werden, wird die Flachkapillare  $30^\circ$  aus dem Messstrahlengang herausgedreht ( $\alpha = 30^\circ$ ). Mess- und Bestrahlungslicht treffen im rechten Winkel auf die Probe. Die Spektren der Anregungslichtquellen zeigt Abb. 7.2.

Vom Licht der Laserdiode ( $\lambda = 670$  nm, DS 670, S & H) gelangt bei der Messung nur der senkrecht polarisierte Anteil durch das erste GLAN-THOMSEN-Prisma zur Probe. Ist die Probe optisch isotrop, verändert diese die Polarisierung des Messlichts nicht, und das zweite horizontal eingestellte GLAN-THOMSEN-Prisma lässt kein Licht hindurch. Passiert linear polarisiertes Licht hingegen eine optisch anisotrope Phase, sind danach in der Regel wieder beide Polarisationsrichtungen vorhanden, und der horizontal polarisierte Anteil gelangt durch einen Interferenzfilter ( $\lambda = 671$  nm, FWHM = 2.3 nm, S & H), der Falschlicht zurückhält, und eine Sammellinse ( $f = 20$  mm) zum Photodiodenmodul (E 2 VUV S & H), dessen Ausgangsspannung ( $U_{PD} \approx 3 \text{ V/mW}_{h\nu}$ )<sup>[115]</sup> gemessen wird.

Die Temperatur des Messingblocks reguliert ein Thermostat, dem einmal pro Sekunde die Solltemperatur vorgegeben wird. Ein Thermoelement Typ E (EMTSS-020 U-6, Newport Electronics GmbH) misst die Proben temperatur relativ zur Kaltstelle, die Eiswasser auf  $0^\circ\text{C}$  temperiert. Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung wird gegen ein Thermometer mit 0.1 K-Teilung kalibriert. Das Thermoelement ist durch einen Relais und einen Kondensator galvanisch vom restlichen Messaufbau isoliert. Der Kondensator wird jeweils eine Sekunde lang mit der Ther-

mospannung aufgeladen, und diese in der folgenden Sekunde 200-fach verstärkt (PCLD-779, Advantech Co., Ltd.) und digitalisiert. Für die gepufferte Thermospannung und  $U_{PD}$  werden jeweils 5000 Einzelwerte pro Sekunde gemessen (PCL-814B, Advantech Co., Ltd.) und auf den Intervallanfang extrapoliert bzw. gemittelt. Die Proben­temperatur wird schaltungsbedingt jedoch nur jede zweite Sekunde aufgezeichnet.

Im Verlauf einer Messung wird der anfangs optisch anisotrope Komplex mit 5 K/h aufgeheizt. Mit zunehmendem Anteil der isotropen Phase in der Probe geht die Ausgangsspannung am Photodiodenmodul zurück.  $U_{PD}$  fällt auf etwa  $-3\text{ mV}$ , wenn sich der Flüssigkristall gänzlich auflöst, und bleibt anschließend konstant, obwohl noch ungefähr 1 K weiter erwärmt wird. Beim Abkühlen der Probe ( $\dot{T} \approx -5\text{ K/h}$ ) steigt  $U_{PD}$  wieder an, sobald die optisch anisotrope Phase entsteht.

Zeiträume, in denen die Probe isotrop ist, werden mit Hilfe der folgenden Regeln bestimmt. Ist  $U_{PD} \geq -2\text{ mV}$ , wird die Probe als optisch anisotrop angesehen. Für kleinere Werte von  $U_{PD}$  wird eine Häufigkeitsverteilung der geglätteten Anstiege  $\dot{U}_{PD}$  bestimmt, die erwartungsgemäß um  $\dot{U}_{PD} \approx 0\text{ mV/s}$  schwanken. An die Häufigkeiten wird die Summe einer Normal- und einer Gleichverteilung angepasst. Eine Probe wird als isotrop angesehen, sobald ( $\nabla$ ) der zuvor negative Anstieg  $\dot{U}_{PD}$  das  $2\sigma$ -Intervall der Normalverteilung erreicht. Verlässt  $\dot{U}_{PD}$  das  $2\sigma$ - ( $\Delta$ ) und im Anschluss auch das  $6\sigma$ -Intervall in Richtung positiver Werte ( $\dot{U}_{PD} > 0\text{ mV/s}$ ), gilt die Probe wieder als doppelbrechend. Die Phasenübergangstemperaturen  $\vartheta_{HI}$  bzw.  $\vartheta_{NI}$  ( $\blacktriangledown$ ) und  $\vartheta_{IH}$  bzw.  $\vartheta_{IN}$  ( $\blacktriangle$ ) werden aus jenen Temperaturen linear interpoliert, die vor und nach dem Überschreiten der  $2\sigma$ -Grenze gemessen wurden.

Die zweite Regel erfasst alle lokalen Minima der Doppelbrechung, deshalb sollte generell etwas über den Klärpunkt hinaus geheizt werden, damit die Probe vollständig in den isotropen Zustand übergeht. Offensichtlich falsch zugeordnete Umwandlungstemperaturen wurden manuell aussortiert. Die Heiz- und Kühlperioden werden bei gleichbleibender Luftfeuchtigkeit solange wiederholt, bis der Klärpunkt und die Bildungstemperatur der anisotropen Phase nahezu konstante Werte erreichen.

## 7.2. UV-spektroskopische Hinweise auf Nebenreaktionen<sup>[116]</sup>

Im Verlauf einer Reaktion verändern sich die Stoffmengen der Ausgangsstoffe und Produkte proportional zum Umsatz. In verdünnten Lösungen, deren Volumen konstant bleibt, können die Konzentrationen der an einer Reaktion beteiligten Stoffe aus den Anfangswerten und dem Umsatz berechnet werden. Fasst man alle wesentlichen Konzentrationen in einem Vektor zusammen, genügen zwei Vektoren, um den Reaktionsverlauf nachzuvollziehen. Der Vektor aller Stöchiometriefaktoren wird mit dem Umsatz multipliziert und zu jenem der Anfangskonzentrationen addiert. Für eine Nebenreaktion muss die Basis in der Regel um deren Stöchiometrievektor erweitert werden, sofern das Verhältnis an gebildeten Neben- und Hauptprodukten nicht generell konstant ist. Zersetzt sich ein Produkt unter den Reaktionsbedingungen, kommt die Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion hinzu. Auch Substanzen, die im Laufe einer Messreihe in einem von der Ausgangsmischung abweichenden Verhältnis zugeben werden oder eindiffundieren, können zusätzliche linear unabhängige Anteile hervorbringen.

Aus einem Konzentrationsvektor kann, wenn das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt, das zugehörige Absorptionsspektrum berechnet werden. Als Faktor dient eine Matrix mit den Absorptionskoef-

fizienten für alle wesentliche Substanzen und Wellenlängen. Wählt man den Messbereich für die Wellenlänge so, dass sämtliche relevanten Konzentrationen die Absorption beeinflussen, lassen sich auch alle Spektren, die im Verlauf einer einzigen Reaktion gemessen werden, auf Basis von nur zwei Vektoren, z. B. einem mittleren und dem Differenzspektrum von Ausgangs- und Endgemisch, darstellen. Messreihen von UV-Vis-Spektren verbergen die Zahl der linear unabhängigen Anteile jedoch häufig unter überlappenden Absorptionsbanden.

Mehr Basisvektoren als das Minimum  $m$  der Zahl von gemessenen Spektren und Wellenlängen sind nie vorhanden— wieviele davon wesentliche Bedeutung haben, soll abgeschätzt werden. Die gemessenen Spektren werden dazu zeilenweise in einer Matrix  $A$  gesammelt und mit einem potentiellen Basisvektor  $\vec{v}$  vom Betrag 1 multipliziert. Das Produkt  $A\vec{v}$  fasst die Anteile des Basisvektors an sämtlichen Spektren in einem Vektor zusammen, dessen Betragsquadrat für wesentliche Basisvektoren maximal, für unwichtige hingegen möglichst klein sein soll. In beiden Fällen verschwinden die Ableitungen von  $\vec{v}^T A^T A \vec{v} - \beta \vec{v}^T \vec{v}$  nach allen Koordinaten von  $\vec{v}$ . Der zweite Term mit dem LAGRANGE-Faktor  $\beta$  berücksichtigt die Bedingung  $|\vec{v}| = 1$ . Es ergibt sich die Eigenwertgleichung:

$$A^T A \vec{v} = \beta \vec{v}, \quad (7.2)$$

die  $m$  senkrechte Basisvektoren  $\vec{v}_i$  mit dem Betrag 1 lösen. Für unwesentliche Lösungen liegen die reellen Eigenwerte  $\beta_i$  nahe bei Null.

Auch der Umsatz einer Reaktion steigt mit Zeit reproduzierbar an, wenn wesentliche äußere Bedingungen, wie die Temperatur, konstant sind. Die Reaktionskinetik lässt sich bei allen Wellenlängen, isosbestische Punkte ausgenommen, d. h. in den Spalten von  $A$ , verfolgen. Bei mehreren Reaktionen überlagern sich die Absorptionsänderungen in den einzelnen Wellenlängenkanälen. Es liegt nahe, wie für die Spektren auch für den Zeitverlauf der Reaktionen eine Basis aus Einheitsvektoren  $\vec{u}_i$  zu suchen. Vollzieht man den Rechenweg zu Gl. (7.2) nach, zeigt sich, dass die  $\vec{u}_i$  Eigenvektoren der Matrix  $AA^T$  sind. Die zweimalige aufwendige Multiplikation der Matrix  $A$  ist aber entbehrlich, denn die singuläre Wertzerlegung<sup>[117]</sup>

$$A = U_1 D_1 V_1^T \quad (7.3)$$

löst beide Probleme auf einmal. Enthält  $A$  mindestens so viele Spektren wie Wellenlängen, hat  $U_1$  die selben Ausmaße wie  $A$ , hingegen sind  $D_1$  und  $V_1$  quadratische  $m \times m$  Matrizen. Die Spalten von  $U_1$  enthalten senkrechte Basisvektoren  $\vec{u}_i$  ( $|\vec{u}_i| = 1$ ) für den Zeitverlauf, jene von  $V_1$  die Spektrenanteile  $\vec{v}_i$ .  $D_1$  ist eine Diagonalmatrix mit positiven reellen singulären Werten  $s_i$ , die den Anteil der Basisvektoren in den entsprechenden Spalten von  $U_1$  und  $V_1$  am Geschehen in  $A$  wiedergeben. Für alle Basisvektoren  $\vec{v}_i$  gilt  $s_i^2 = \beta_i$ . Hat  $A$  mehr Spalten als Zeilen, wird  $A^T$  zerlegt, dabei tauschen  $U_1$  und  $V_1$  ihren Inhalt.

Die Basisvektoren in  $U_1$  und  $V_1$  genügen eher mathematischen Kriterien und haben keinen unmittelbaren Bezug zur Chemie. Vermutet man beispielsweise, dass gleichzeitig zwei Reaktionen 1. Ordnung ablaufen, kommt die Zerlegung

$$A = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & e^{-k_1 t} & e^{-k_2 t} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}}_B S \quad (7.4)$$

dem Reaktionsgeschehen näher. Die Matrix  $B$  beschreibt die Zeitabhängigkeit und in den drei Zeilen der Matrix  $S$  stehen das konstante und zwei abklingende Teilspektren. Die Geschwindig-



keitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  werden dem Verlauf eines geeigneten Basisvektors  $\tilde{u}_i$  aus  $U_1$  angepasst. Mit der singulären Wertzerlegung für  $B = U_2 D_2 V_2^T$  und der auf die wesentlichen singulären Werte reduzierten Version für  $A \approx \tilde{U}_1 \tilde{D}_1 \tilde{V}_1^T$  lassen sich die Spektrenanteile

$$S = V_2 D_2^{-1} U_2^T \tilde{U}_1 \tilde{D}_1 \tilde{V}_1^T \quad (7.5)$$

berechnen. Die Spaltenvektoren von  $\tilde{U}_1$  beschreiben nur das experimentell beobachtete Zeitverhalten. Strenggenommen liegen schon Zeitabläufe in  $U_2$ , die mit fehlerbehafteten Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden, außerhalb des Untervektorraums von  $\tilde{U}_1$ . Kleine Abweichungen der Zeitkonstanten  $\Delta k_i$  verändern die Funktionen  $e^{-k_i t}$  in den Spalten von  $B$  um  $-te^{-k_i t} \Delta k_i$ . Die Matrix  $B$  wird deshalb um Spalten mit den skalierten Ableitungen  $k_i t e^{-k_i t}$  erweitert. Gl. (7.5) liefert damit eine größere Matrix  $S$ , mit deren Hilfe sich auch der Einfluss kleiner Abweichungen  $\Delta k_i$  auf die Spektrenanteile abschätzen lässt.

### 7.3. Eingesetzte Substanzen

Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet,<sup>[118]</sup> Natriumalkylsulfonate aus den entsprechenden Alkylbromiden hergestellt<sup>[119]</sup>, in Methanol gelöst und über eine Säule mit saurem Kationenaustauscher (Lewatit S100 in Methanol) geleitet. Die freigesetzte Alkylsulfonsäure wurde vom Methanol befreit und aus n-Pentan oder n-Hexan umkristallisiert. CTAB war dreimal aus Methanol/Aceton 9:1 umkristallisiert<sup>[12]</sup> und im Vakuum getrocknet.  $\alpha, \omega$ -Bis-(N-methyl)-alkylamine wurden nach einer Literaturvorschrift<sup>[120]</sup> aus den entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Bis-alkylaminen synthetisiert. 2,5-Dibromthiophen,<sup>[59]</sup> 2-Brom-5-methylthiophen<sup>[59]</sup> und 3,5-Dibrom-2-methylthiophen<sup>[121,122]</sup> wurden nach Literaturangaben aus Thiophen bzw. 2-Methylthiophen hergestellt, 2,3-Dibrombenzo[b]thiophen aus Benzo[b]thiophen.<sup>[122,123]</sup> Auch Trimethylsilylacetylen<sup>[124]</sup> und 10-Undecensäure<sup>[125]</sup> wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert.

#### 7.3.1. Sebazinsäurediimidazolid **1**

wird analog zu Literaturangaben<sup>[54]</sup> hergestellt. 13.0 g Imidazol (191 mmol) werden in 63 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zum Gemisch werden unter fortwährendem Rühren und Kühlen 11.0 g Sebazinsäurechlorid (46.1 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe kann die Temperatur im gerührten Ansatz über ca. 12 h langsam bis auf Raumtemperatur ansteigen. Im Anschluss wird das Methylenchlorid abdestilliert und der feste Rückstand bei 65 °C kontinuierlich mit THF extrahiert. Beim Abkühlen des Extraktes kristallisieren 10.8 g Sebazinsäurediimidazolid **1** (35.7 mmol, 77.5 %). Nach einer zweiten Extraktion fielen weitere 1.68 g Produkt **1** (5.56 mmol) an. Gesamtausbeute: 89.6 %.

**Schmp.:** 150 °C – 159 °C (1. Fraktion), 148 °C – 155 °C (2. Fraktion).

**<sup>1</sup>H-NMR:** d<sub>6</sub>-DMSO,  $\delta$ /ppm: 1.32 (m, 9.20 H,  $\geq \gamma$ -CH<sub>2</sub> CO), 1.64 (m, 4.16 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> CO), 3.01 (t:  $J = 7.3$  Hz, 4.26 H, CH<sub>2</sub>CO), 7.06 (s, 1.98 H, C4H Imidazol), 7.71 (s, 2.00 H, C5H Imidazol), 8.42 (s, 2.00 H, C2H Imidazol).

### 7.3.2. Polyamide

Zu einer Lösung von 1.02 g Bis-(N-methyl-amino)-propan (10.0 mmol) in 7.5 ml THF werden 3.02 g festes Sebazinsäurediimidazolid **1** (10.0 mmol) zugegeben. Die Lösung wird zwei Wochen bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben gerührt. Danach wird das freigesetzte Imidazol durch Zugabe einer Lösung von 2.34 g Maleinsäure (20.2 mmol) in 6 ml THF gefällt<sup>[126]</sup> und der Ansatz weitere 12 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 2.56 g [3,10]-Polyamid **2** (9.54 mmol WE, 96.4 %).

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.28 (b, 8.00 H,  $\gamma$ ,  $\delta$ -CH<sub>2</sub> CO), 1.57 (b, 3.96 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> CO), 1.74 (m, 2.09 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> N), 2.25 (m, 4.15 H, CH<sub>2</sub>CO), 2.88 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\rightarrow$ ), 2.90 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\rightarrow$ ), 2.96 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\rightarrow$ ), 2.98 (s,  $\Sigma$  = 5.88 H, CONMe), 3.25 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\rightarrow$ ), 3.32 (m,  $\Sigma$  = 3.97 H, CONCH<sub>2</sub>).

Bis-(N-methyl-amino)-hexan wird ebenso mit der stöchiometrischen Menge an Sebazinsäurediimidazolid zum [6,10]-Polyamid **3** umgesetzt und aufgearbeitet.

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.29 (s, 12.16 H,  $\geq \gamma$ -CH<sub>2</sub> CO, N), 1.49 (b,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> N), 1.58 (b,  $\Sigma$  = 8.16 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> CO), 2.27 (t:  $J$  = 7.5 Hz, 4.04 H, CH<sub>2</sub>CO), 2.87 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H, CONMe), 2.95 (s,  $\Sigma$  = 5.83 H, CONMe), 3.22 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, CONCH<sub>2</sub>), 3.32 (m,  $\Sigma$  = 3.82 H, CONCH<sub>2</sub>).

### 7.3.3. Polyamine

2.56 g [3,10]-Polyamid **2** (19.1 mmol CONMe) werden in 30 ml THF gelöst. Die Lösung wird unter Argon als Schutzgas im Eisbad auf fast 0 °C abgekühlt. Im Anschluss werden unter ständigem Rühren 11.5 g einer 65 % Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)alanat-Lösung in Toluol (37.2 mmol, 1.95 equ.) langsam zugetropft. Der Ansatz wird 48 Stunden bei 0 °C gerührt. Danach wird Wasser (3.53 ml, 196 mmol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Sobald die Gasentwicklung vollständig abgeschlossen ist, wird der verschlossene Kolben einige Tage bei -40 °C gelagert.

Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Bodensatz ohne ihn aufzuwirbeln mit THF gespült und verworfen. Aus der zum Schäumen neigenden Lösung wird das THF erst in einem großzügig bemessenen Kolben abdestilliert, später im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und der zurückgebliebene Feststoff abzentrifugiert. Zum Überstand werden 0.303 ml Wasser (16.8 mmol) zugegeben. Nach 12 Stunden wird die Lösung zweimal mit je 0.242 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.70 mmol) getrocknet. Anschließend wird der Ether abdestilliert und der Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Unlösliche Anteile werden wiederum abzentrifugiert. Ist das Lösungsmittel aus Überstand entfernt, bleiben 1.975 g [3,10]-Polyamin **4** (8.21 mmol WE, 86.1 %) zurück.

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.24 (b, 10.95 H,  $\geq \gamma$ -CH<sub>2</sub> N), 1.41 (m, 3.72 H,  $\beta_{10}$ -CH<sub>2</sub> N), 1.61 (m, 2.00 H,  $\beta_3$ -CH<sub>2</sub> N), 2.17 (s, 5.34 H, MeN), 2.29 (m, 6.95 H, CH<sub>2</sub>N).

**Molmasse:**  $M_n = (2244 \pm 195)$  g/mol (Dampfdruckosmose in Toluol)

Zur Aufbewahrung wird das [3,10]-Polyamin **4** mit 0.878 g Ammoniumchlorid (16.4 mmol) in Methanol gelöst. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene [3,10]-Demethylionenhydrochlorid **4**<sub>Cl<sup>-</sup></sub> wird durch Rühren mit trockenem Ether kristallisiert. Kommt die Kristallisation

zum Erliegen, wird der überstehende Ether abgezogen und durch frischen ersetzt. Pulverisiertes Hydrochlorid lässt sich mit dem Ether abziehen und sammeln, trocken ist es hygroskopisch.

[6,10]-Polyamin **5** wird analog hergestellt.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.25 (m, 16.32 H, ≥ γ-CH<sub>2</sub> N), 1.43 (m, 8.35 H, β-CH<sub>2</sub> N), 2.18 (s, 6.00 H, MeN), 2.28 (m, 8.01 H, CH<sub>2</sub>N).

**Molmasse:**  $M_n = (2191 \pm 72)$  g/mol (Dampfdruckosmose in Toluol)

#### 7.3.4. Demethylionenalkylsulfonate

Die Herstellung der Komplexe wird am Beispiel des [3,10]-Demethylionennonylsulfonats **4<sub>9</sub>** beschrieben. 253.4 mg [3,10]-Demethylionenhydrochlorid **4<sub>Cl</sub>** (1.61 mmol NH<sup>+</sup>) werden in 1.47 ml Wasser gelöst und die unlöslichen Anteile abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abgenommen und mit 1 ml 25 % wässrigem Ammoniak (14.7 mmol) versetzt. Das ausgefallene Polyamin **4** wird dreimal mit Ether extrahiert, aber kein Ammoniak mehr zugegeben. Vor dem Pipettieren werden die etherischen Polyaminlösungen auf 0 °C gekühlt, um einen Siedeverzug durch gelösten Ammoniak zu vermeiden.

149.7 mg [3,10]-Polyamin **4** (622 μmol, 1.25 mmol N, 77.0 %) bleiben nach dem Abdestillieren des Ethers zurück. Das Polyamin **4** wird in Methanol aufgenommen und mit 0.20 mol/l – 0.25 mol/l methanolischer Nonylsulfonsäure bis zur größten pH-Abnahme titriert. Ist das Methanol abdestilliert, verbleiben 429 mg [3,10]-Demethylionennonylsulfonat **4<sub>9</sub>**, die ungefähr 20 mg Wasser enthalten (1.25 mmol N 409 mg).

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.85 (t:  $J = 8.3$  Hz, 5.89 H, Me SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.26 (m, → Σ H, ≥ γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.35 (m, Σ = 35.57 H, ≥ γ-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 1.75 (m, 8.23 H, β<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>, β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 2.46 (b, 2.10 β<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup> H, 2.83),  $m$  (→ Σ H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 2.86 (b, Σ = 9.39 H, MeN<sup>+</sup>), 3.00 (b, → Σ H, →), 3.17 (b, → Σ H, rac. α<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 3.31 (b, Σ = 7.83 H, α<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 5.69 (b, 2.72 H, H<sub>2</sub>O), 10.12 (b, 1.83 H, HN<sup>+</sup>).

Die Komplexe werden im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und aufbewahrt. Wasser nehmen die Demethylionenalkylsulfonate in geschlossenen Behältern über wässrigen NaCl-Lösung bei konstanter Temperatur auf, bis der Wasserdampfdruck beider Phasen übereinstimmt und die Masse der Probe konstant bleibt. Der Wassergehalt wird aus der Differenz zur Trockenmasse berechnet.

#### 7.3.5. 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **6**

Nach dem Deprotonieren mit Lithiumdiisopropylamid, lagert sich 2-Brom-5-methyl-3-thienyllithium bei −30 °C zum 3-Brom-5-methyl-2-thienylanion um<sup>[60]</sup>, das bei −70 °C durch Elektrophile abgefangen werden kann.

Die Apparatur entspricht weitgehend der in Kap. 7.3.6 S. 124 beschriebenen. Als Reaktionsgefäß dient jedoch ein 250 cm<sup>3</sup> Zweihalskolben, der mit einem Innenthermometer versehen ist. Eine Lösung 5.17 g Diisopropylamin (51.1 mmol) in 120 cm<sup>3</sup> THF wird unter Argon als Schutzgas auf

–40 °C abgekühlt. Der Magnetrührer durchmischt den Ansatz während der gesamten Reaktion. Nach Zugabe von 4 cm<sup>3</sup> 10 mol/l n-Buthyllithium-Lösung in Hexan (40 mmol) mittels einer Spritze wird die Innentemperatur noch eine halbe Stunde bei –30 °C gehalten und anschließend auf –70 °C gesenkt. Daraufhin werden 6.15 g 2-Brom-5-methylthiophen (34.7 mmol) zügig eingespritzt und die Reaktionslösung wird 115 min bei –70 °C gerührt. Im Anschluss werden 10.3 g Iod (40.5 mmol) in 10 cm<sup>3</sup> THF mit einer Spritze zugegeben. Der Ansatz verbleibt danach für acht bis 12 Stunden im Kühlbad, das sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan wird die organische Phase nacheinander mit 36 cm<sup>3</sup> eiskalter 2 N Salzsäure, je 30 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 0.5 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Alle wässrigen Phasen werden noch zweimal mit 20 cm<sup>3</sup> n-Hexan extrahiert und der vereinigte organische Auszug über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösung wird auf ca. 25 cm<sup>3</sup> eingengt, über 70 cm<sup>3</sup> Kieselgel in n-Hexan filtriert und das Rohprodukt mit ca. 200 ml n-Hexan aus der Kieselgelschicht gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 9.41 g einer farblosen Flüssigkeit zurück. Diese wird durch Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (5 hPa) und 102 °C gereinigt. In der erwärmten Destillatkugel sammelten sich 8.80 g reines Produkt **6** (29.0 mmol, 83.6 %). Die nur teilweise geheizte Kugel enthielt 0.437 g Vorlauf.

**GC-MS:** Gehalt 99.0 %; *M*<sup>+</sup>: 302, 304.

### 7.3.6. 3-Brom-2-methylthiophen **7**

wurde nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[122]</sup> Ein mit einem Magnetrühren versehener 500 cm<sup>3</sup> Kolben wird durch einen 3-Wegehahn mit geradem Anschluss verschlossen. Der zweite seitliche Einlass ist über einen Blasenähler mit der Argonzuleitung verbunden. Die Apparatur wird unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült. Als Kältebad dient ein mit Alkohol gefülltes Dewargefäß, das den Reaktionskolben umgibt. Die Badtemperatur wird durch Zugabe von flüssigem Stickstoff reguliert.

In der Apparatur werden 32.5 g 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (127 mmol) unter Argon in 130 cm<sup>3</sup> trockenem Diethylether gelöst, auf –50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 17.5 cm<sup>3</sup> einer 8.14 mol/l n-Buthyllithium-Lösung in Hexan mittels einer Spritze zum fortwährend gerührten Ansatz getropft. Nach vollständiger Zugabe lässt man die Temperatur des Kältebades langsam ansteigen. Sind –20 °C erreicht, wird der Ansatz auf 400 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegeben und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure leicht angesäuert. Die Phasen werden getrennt und der wässrige Teil dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Extrakte mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, vereinigt und anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 20.4 g eines braunen Öls zurück. Bei der Destillation gingen zwischen 58 °C und 62 °C (14 hPa) 12.4 g Produkt **7** (70.0 mmol, 55.2 %) als farblose Flüssigkeit über.

### 7.3.7. 3-Brom-5-iod-2-methylthiophen **8**

wurde nach einer Vorschrift für sein Regioisomer **6**<sup>[127]</sup> synthetisiert, dabei jedoch kein CCl<sub>4</sub> eingesetzt. 12.4 g 3-Brom-2-methylthiophen **7** (70.0 mmol) werden in einem 100 cm<sup>3</sup> Kolben mit einem Gemisch aus 8.11 g Iod (32.0 mmol), 2.81 g Iodsäure (16.0 mmol) und 0.386 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (96 %) in 22.4 cm<sup>3</sup> Eisessig und 22.4 cm<sup>3</sup> Wasser drei Stunden bei 40 °C intensiv gerührt.

Anschließend wird der Ansatz in eine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gegossen und das entstandene Gemisch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, vereinigt und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die zurückgebliebene Flüssigkeit unter reduziertem Druck destilliert. Bei 94 °C (1 hPa) gingen 14.5 g Produkt **8** (47.9 mmol, 68.4 %) über. Im Kühlschrank kristallisiert die bei Raumtemperatur flüssige Verbindung.

**GC-MS:** Gehalt >99 %; *M*<sup>+</sup>: 302, 304.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 2.37 (s, 3.15 H, Me), 7.01 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

### 7.3.8. N-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-10-undecinamid **9**

Die Synthese erfolgt in zwei Stufen. Das im ersten Schritt hergestellte 10-Undecinsäurechlorid<sup>[128]</sup> wird anschließend mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol umgesetzt.<sup>[64]</sup> In einem 250 cm<sup>3</sup> Kolben wird eine Lösung von 13.7 g 10-Undecinsäure (75.2 mmol) in 60 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren bei 0 °C mit 9.80 g Oxalylchlorid (77.2 mmol) und drei Tropfen DMF versetzt und der Kolben mit einem Blasenähler verschlossen. Nach dem Ende der Gasentwicklung wird die Lösung in einen Tropftrichter mit Druckausgleich umgefüllt und innerhalb von 20 min zu einer im Eisbad gerührten Lösung von 16.5 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol (185 mmol) in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach drei Stunden werden 50 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und der Ansatz unter Eiskühlung mit 6 M Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, der wässrige Teil nochmals mit 25 cm<sup>3</sup> Diethylether extrahiert und der vereinigte organische Auszug mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der braun gefärbte Rückstand wird in einem n-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (2:3) über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel entfernt und die zurückgebliebene farblose Flüssigkeit (16.4 g) durch Kugelrohrdestillation bei 180 °C (0.05 mm) weiter gereinigt. Das Destillat wird in einer n-Pentan-Ethylacetat-Mischung (5:2) bei Raumtemperatur gelöst. Nach dem Abkühlen auf –20 °C kristallisierten 12.1 g Produkt **9** (47.8 mmol, 63.5 %).

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.27 (s, 6 H, Me), 1.30 (m, 8 H, γ...ε-CH<sub>2</sub>), 1.37 (m, 2 H, C7H<sub>2</sub>), 1.50 (m, 2 H, C8H<sub>2</sub>), 1.59 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub> CO), 1.93 (t: *J* = 2.6 Hz, 1 H, C11H<sub>2</sub>), 2.14 (m, 1.96 H, CH<sub>2</sub>CO), 2.17 (d: *J* = 2.6 Hz, t: *J* = 7.1 Hz, 1.96 H, C9H<sub>2</sub>), 3.57 (d: *J* = 6.2 Hz, 2.08 H, CH<sub>2</sub>O), 4.95 (t: *J* = 6.2 Hz, 0.97 H, OH), 5.45 (b, 1.00 H, NH).

### 7.3.9. 11-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)undec-10-inamid **10**

wird analog zu Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>[61–63]</sup> 8.09 g N-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-undec-10-inamid **9** (31.9 mmol) und 10.6 g 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **6** (35.0 mmol) werden in 23.2 g Piperidin (272 mmol) gelöst, in einem 50 cm<sup>3</sup> Kolben, wie im Kap. 7.3.15 S. 130 beschrieben, sauerstofffrei gespült und 116 mg Palladium(II)-acetat (516 μmol), 307 mg Tri-*o*-tolylphosphin (1.01 μmol) und 146 mg CuBr (1.02 μmol) zugegeben.

Der Ansatz wird danach fünf Tage lang zwischen 40 °C und 45 °C unter Argon gerührt, anschließend in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, mit 3 M HCl bis pH 6.1 angesäuert und das Gemisch dreimal mit

30 cm<sup>3</sup> Diethylether extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen.

Der Rückstand wird in einem Gemisch aus Ethylacetat und n-Hexan (1:1) aufgenommen und über 250 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. Der Ethylacetatanteil kann, nachdem orange gefärbte Verunreinigungen die Säule verlassen haben, bis auf (3:2) steigen. Von den vereinigten Produktfraktionen wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert, der in 25 cm<sup>3</sup> Ethylacetat gelöste Rückstand unter leichtem Erwärmen mit 50 cm<sup>3</sup> n-Pentan versetzt und die Lösung zur Kristallisation langsam auf -20 °C abgekühlt. Nach dem Filtrieren und Trocknen blieben 6.20 g Produkt **10** (14.5 mmol, 45.4 %) zurück.

**Schmp.:** 47 – 49 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.27 (s, 7.38 H, Me<sub>2</sub>C), 1.31 (m, 7.01 H, γ...ε-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 2.53 H, C7H<sub>2</sub>), 1.59 (m, → Σ H, C8H<sub>2</sub>), 1.61 (m, Σ = 5.31 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2.33 H, CH<sub>2</sub>CO), 2.40 (d: *J* = 1.0 Hz, → Σ H, Me-Thiophen), 2.43 (t: *J* = 7.0 Hz, Σ = 5.46 H, C9H<sub>2</sub>), 3.56 (s, 2.32 H, CH<sub>2</sub>O), 4.95 (b, 0.96 H, OH), 5.46 (b, 1.13 H, NH), 6.58 (d: *J* = 1.0 Hz, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 15.44 (Me-Thiophen), 19.71 (C9), 24.80 (Me<sub>2</sub>C), 25.68 (β-C), 28.30, 28.61, 28.81, 28.98, 29.09 (γ...ε-C, C7, C8), 37.20 (α-C), 56.15 (CMe<sub>2</sub>), 70.88 (CH<sub>2</sub>O), 72.48 (C11), 97.82 (C10), 113.90 (C2 Thiophen), 118.96 (C3 Thiophen), 127.61 (C4 Thiophen), 140.16 (C5 Thiophen), 174.20 (C-Amid).

### 7.3.10. 2-[10-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)dec-9-ynyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol **11**

3.50 g 11-(3-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)undec-10-inamid **10** (8.17 mmol) werden in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Toluol gelöst. Unter Eiskühlung werden 3.5 g Thionylchlorid (29.4 mmol) zugetropft, der Kolben mit einem Blasenähler verschlossen und die Lösung anschließend acht bis 12 Stunden gerührt.<sup>[64]</sup> Zur Hydrolyse des SOCl<sub>2</sub>-Überschusses wird der Ansatz in 100 cm<sup>3</sup> eisgekühlte und intensiv gerührte wässrige NaOH-Lösung getropft und der pH-Wert dabei durch gleichzeitige Zugabe von konzentrierter Natronlauge zwischen 11.6 und 12.2 gehalten. Danach werden die Phasen getrennt und der wässrige Anteil zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigte organische Phase mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird über 85 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem n-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (4:1) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel blieben 2.90 g einer leicht gelblich gefärbten Flüssigkeit, die zu ca. 62 % aus dem Produkt **11** (5.23 mmol, 64.0 %) besteht.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.23 (s, 11.67 H, Me-Oxazol), 1.30 (m, 9.96 H, γ...ε-CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 2.94 H, C6H<sub>2</sub>), 1.56 (m, → Σ H, C7H<sub>2</sub>), 1.59 (m, Σ = 5.76 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.21 (m, 3.35 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.39 (d: *J* = 1.0 Hz, → Σ H, Me-Thiophen), 2.41 (m, Σ = 6.56 H, C8H<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3.22 H, CH<sub>2</sub>O), 6.56 (d: *J* = 1.0 Hz, 1.00 H, CH-Thiophen).

**7.3.11. 2-{10-[3-(2-{2-[10-(4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)dec-1-ynyl]-5-methyl-3-thienyl}-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]dec-9-ynyl}-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol 12**

Die Apparatur entspricht der in Kap. 7.3.5 S. 123 beschriebenen. Im fortwährend gerührten Ansatz läuft die Reaktion unter Argon als Schutzgas ab. 2.90 g des oxazolin-geschützten 3-Bromthiophens **11** ( $x \approx 62\%$ , 5.23 mmol) werden in 20 cm<sup>3</sup> THF gelöst, auf  $-80^\circ\text{C}$  abgekühlt und 3.0 cm<sup>3</sup> 2.5 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (7.50 mmol) mit einer Spritze zugegeben.

Danach wird der Ansatz eine Stunde bei  $(-75 \pm 5)^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend eine vorgekühlte Lösung von 509 mg Perfluorocyclopenten (2.40 mmol) in 2.0 cm<sup>3</sup> THF eingespritzt und noch eine Stunde auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend erwärmt sich die Reaktionslösung innerhalb von acht bis 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur. Der Ansatz wird mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser hydrolysiert und das Gemisch mit 25 cm<sup>3</sup> Diethylether extrahiert. Zur Phasentrennung wird etwas gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben, die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert, der vereinigte organische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wird über 200 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem Hexan-Ethylacetat-Gemisch (4:1) chromatographiert. Dabei werden zwei Substanzen getrennt, die sich im UV-Licht rot färben. Das Nebenprodukt **13** verlässt die Säule vor der eigentlichen Zielverbindung **12** und wird getrennt gesammelt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum fielen 1.26 g Hauptprodukt **12** (1.51 mmol, 57.7 %) und 150 mg Nebenprodukt **13** (168 µmol, 6.44 %) als schwach rot gefärbte, zähe Öle an.

<sup>1</sup>**H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.20 (s,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ , Me-Oxazol), 1.22 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\delta, \epsilon\text{-CH}_2$ , C6H<sub>2</sub>), 1.25 (m,  $\Sigma = 19.54 \text{ H}$ ,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.35 (m, 2.84 H, C7H<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2.88 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.09 (t:  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2.19 H, C8H<sub>2</sub>), 2.17 (m, 2.54 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.36 (s, 3.54 H, Me-Thiophen), 3.83 (s, 2.63 H, CH<sub>2</sub>O), 6.69 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

<sup>13</sup>**C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 15.29 (Me-Thiophen), 19.84 (C8), 25.88 ( $\beta\text{-C}$ ), 27.99, 28.01 ( $\alpha\text{-C}$ , C7), 28.29 (Me-Oxazol), 28.78, 28.92 ( $\delta, \epsilon\text{-C}$ ), 28.85 (C6), 28.92 ( $\gamma\text{-C}$ ), 66.68 (C4-Oxazol), 72.19 (C10), 78.72 (C5-Oxazol), 100.50 (C9), 110.80 (C4 PFCP  $J_1 = 269 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = 25 \text{ Hz}$ ), 116.22 (C3, C5 PFCP  $J_1 = 257 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = 24 \text{ Hz}$ ), 124.54 (CH Thiophen), 130.71 (C3 Thiophen), 133.97 (C1, C2 PFCP), 139.63 (C5 Thiophen), 165.96 (C2-Oxazol).

**Nebenprodukt 13:**

2-{1-Butyl-10-[3-(2-{2-[10-(4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)dec-1-ynyl]-5-methyl-3-thienyl}-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]dec-9-ynyl}-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol

<sup>1</sup>**H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 0.84 (t:  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2.95 H, Me-Butyl), 1.21 (s,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ , Me-Oxazol), 1.24 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\delta, \epsilon\text{-CH}_2$ , C6H<sub>2</sub> prim. Oxazol), 1.24 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\gamma\text{-CH}_2$  prim. Oxazol), 1.25 (m,  $\Sigma = 21.83 \text{ H}$ , C3H<sub>2</sub>-Butyl), 1.37 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ , C7H<sub>2</sub>), 1.42 (m,  $\Sigma = 3.93 \text{ H}$ ,  $\beta\text{-CH}_2$  sek. Oxazol), 1.50 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\beta\text{-CH}_2$  sek. Oxazol), 1.56 (m,  $\Sigma = 2.81 \text{ H}$ ,  $\beta\text{-CH}_2$  prim. Oxazol), 2.09 (t $\times$ 2:  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2.19 H, C8H<sub>2</sub>), 2.19 (t:  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1.37 H,  $\alpha\text{-CH}_2$  prim. Oxazol), 2.29 (m, 0.88 H,

$\alpha$ -CH sek. Oxazol), 3.38 (s, 3.67 H, Me-Thiophen), 3.83 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H, CH<sub>2</sub>O sek. Oxazol), 3.84 (s,  $\Sigma$  = 2.51 H, CH<sub>2</sub>O prim. Oxazol), 6.70 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 13.93 (Me-Butyl), 15.36 (Me-Thiophen), 19.91 (C8), 22.51 (C3-Butyl), 25.94 ( $\beta$ -C prim. Oxazol), 27.21 ( $\gamma$ -C sek. Oxazol), 28.05, 28.08 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub> prim. Oxazol, C7H<sub>2</sub>), 28.35 (Me prim. Oxazol), 28.41 (Me sek. Oxazol), 28.84, 28.86 ( $\rightarrow^*$ ), 28.91 (C6), 28.98, 28.99 ( $\gamma$ -C prim. Oxazol,  $\rightarrow^*$ ), 29.27 ( $\rightarrow^*$ ), 29.48 (C2-Butyl), 32.45, 32.69 ( $\beta$ -C, C1-Butyl sek., Oxazol), 39.28 ( $\alpha$ -C sek., Oxazol), 66.52 (C4 sek. Oxazol), 66.74 (C4 prim. Oxazol), 72.22, 72.24 (C10), 78.53 (C5 sek. Oxazol), 78.79 (C5 prim. Oxazol), 100.54, 100.57 (C9), 110.82 (C4 PFCP), 116.24 (C3, C5 PFCP), 123.94 (C2 Thiophen), 124.60 (C4 Thiophen), 130.77 (C3 Thiophen), 133.99 (C1, C2 PFCP), 139.66 (C5 Thiophen), 166.04 (C2 prim. Oxazol), 168.31 (C2 sek. Oxazol).  
\* C5, C6 nicht eindeutig zugeordnet.

### 7.3.12. 11-(4-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)undec-10-inamid 14

3.23 g N-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)undec-10-inamid **9** (12.8 mmol), 20 cm<sup>3</sup> Piperidin und 4.53 g 3-Brom-5-iod-2-methylthiophen **8** (15.0 mmol) werden in einem 50 cm<sup>3</sup> Rundkolben vorgelegt. Der gelöste Sauerstoff wird, wie im Kap. 7.3.15 S. 130 beschrieben, durch Argon verdrängt, 67.2 mg Palladium(II)-acetat (299  $\mu$ mol), 181 mg Tri-*o*-tolylphosphin (593  $\mu$ mol) und 115 mg CuI (599  $\mu$ mol) zugegeben. Der Ansatz wird einen Tag bei 40 °C unter Argon gerührt und anschließend wie das Regioisomer **10** (Kap. 7.3.9 S. 125) aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren und Trocknen verblieben 3.2 g Produkt **14** (7.47 mmol, 58.5 %).

**Schmp.:** 59 °C – 60 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.27 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H, Me-Amid), 1.30 (m,  $\Sigma$  = 13.77 H,  $\gamma \dots \epsilon$ -CH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 2.52 H, C7H<sub>2</sub>), 1.55 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, C8H<sub>2</sub>), 1.60 (m,  $\Sigma$  = 5.87 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2.36 H, CH<sub>2</sub>CO), 2.33 (s, 3.32 H, Me-Thiophen), 2.38 (t:  $J$  = 7.1 Hz, 2.27 H, C9H<sub>2</sub>), 3.56 (d:  $J$  = 6.2 Hz, 2.28 H, CH<sub>2</sub>O), 4.96 (t:  $J$  = 6.2 Hz, 1.05 H, OH), 5.45 (b, 1.09 H, NH), 6.88 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 14.72 (Me-Thiophen), 19.58 (C9), 24.79 (Me-Amid), 25.71 ( $\beta$ -C), 28.35 (C8), 28.76, 28.87, 29.03, 29.13 ( $\gamma \dots \epsilon$ -CH<sub>2</sub>, C7H<sub>2</sub>), 37.20 ( $\alpha$ -C), 56.16 (CMe<sub>2</sub>), 70.91 (CH<sub>2</sub>OH), 72.88 (C11), 95.23 (C10), 108.36 (CBr Thiophen), 121.64 (C2 Thiophen), 133.11 (CH Thiophen), 134.75 (C5 Thiophen), 174.26 (CONH).

### 7.3.13. 2-[10-(4-Brom-5-methyl-2-thienyl)dec-9-ynyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol 15

Zu einer Lösung von 3.20 g 11-(4-Brom-5-methyl-2-thienyl)-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)undec-10-inamid **14** (7.47 mmol) in 20 cm<sup>3</sup> Toluol werden 3.10 g Thionylchlorid (26.1 mmol) unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird anschließend, wie für das Regioisomer **11** beschrieben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird in einem Gemisch aus Ethylacetat und Hexan (3:2) gelöst,



über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Trocknen im Vakuum blieben 2.60 g flüssiges Produkt **15** (6.34 mmol, 84.8 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.24 (s, 7.01 H, Me-Oxazol), 1.30 (m, 7.09 H,  $\delta, \epsilon$ -C), 1.38 (m, 2.75 H, C6), 1.54 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, C7), 1.60 (m,  $\Sigma$  = 4.76 H,  $\beta$ -C), 2.22 (m, 2.35 H,  $\alpha$ -C), 2.32 (s, 3.19 H, Me-Thiophen), 2.37 (t:  $J$  = 7.1 Hz, 2.43 H, C8), 3.87 (s, 2.22 H, C5-Oxazol), 6.87 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**7.3.14. 2-{10-[4-(2-{5-[10-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)dec-1-ynyl]-2-methyl-3-thienyl}-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]dec-9-ynyl}-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol 16**

Die Apparatur entspricht der im Kap. 7.3.5 S. 123 beschriebenen. Im fortwährend gerührten Ansatz läuft die Reaktion unter Argon als Schutzgas ab. 3.60 g oxazolin-geschützte Bromthiophen-undecensäure **15** (8.77 mmol) werden in 16 cm<sup>3</sup> THF gelöst, auf -80 °C abgekühlt und 3.7 cm<sup>3</sup> 2.5 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (9.25 mmol) mittels einer Spritze zugegeben. Danach wird der Ansatz eine halbe Stunde bei -75 °C gerührt, anschließend eine vorgekühlte Lösung von 917 mg Perfluorocyclopenten (4.33 mmol) in 2.0 cm<sup>3</sup> THF eingespritzt und noch eine Stunde auf -70 °C gekühlt. Anschließend erwärmt sich die Reaktionslösung innerhalb von acht bis 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur. Der Ansatz wird mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser hydrolysiert und das Gemisch mit 25 cm<sup>3</sup> Diethylether extrahiert. Zur Phasentrennung wird etwas gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben, die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert, der vereinigte organische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wird über 200 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem Hexan-Ethylacetat-Gemisch (3:2) chromatographiert. Als erste Fraktion verlässt etwas debromierter Ausgangsstoff ( $R_f \approx 0.67$ ) die Säule. Darauf folgt ein Nebenprodukt **17**, das sich im UV-Licht ebenfalls blau färbt. Die zweite größere photochrome Fraktion enthält das Hauptprodukt **16**. Beide Verbindungen werden getrennt aufgearbeitet.

Nachdem Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird die Zielverbindung bei Raumtemperatur in 5.0 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und langsam auf -20 °C abgekühlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Vakuum blieben 1.56 g **16** (1.87 mmol, 42.6 %) als grünlich weiße Kristalle zurück.

**Schmp.:** 64 °C – 67 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.25 (s, 6.18 H, Me-Oxazol), 1.32 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\delta, \epsilon$ -CH<sub>2</sub>), 1.39 (m,  $\Sigma$  = 9.09 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>, C6H<sub>2</sub>), 1.58 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, C7H<sub>2</sub>), 1.84 (m,  $\Sigma$  = 5.66 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.23 (m, 2.07 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.38 (t:  $J$  = 7.2 Hz, 2.22 H, C8H<sub>2</sub>), 3.88 (s, 2.03 H, Me-Thiophen), 7.06 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 14.38 (Me-Thiophen), 19.63 (C8), 25.99 ( $\beta$ -C), 28.13 ( $\alpha$ -C), 28.40 (C7), 28.44 (Me-Oxazol), 28.87, 28.93 ( $\gamma$ -C, C6), 29.04, 29.07 ( $\delta, \epsilon$ -C), 66.82 (C4-Oxazol), 72.67

(C10), 78.86 (C5-Oxazol), 95.58 (C9), 122.59 (C2 Thiophen), 124.43 (C4 Thiophen), 130.31 (C3 Thiophen), 141.95 (C5 Thiophen), 166.05 (C2-Oxazol).

#### Nebenprodukt 17:

100 mg 2-{1-Butyl-10-[4-(2-{5-[10-(4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)dec-1-ynyl]-2-methyl-3-thienyl}-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]dec-9-ynyl}-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol (112  $\mu$ mol, 2.56 %) verbleiben, nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, als grünliches Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 0.86 (s, 1.64 H, Me-Butyl), 1.24 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H, Me-Oxazol), 1.31 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\delta, \epsilon$ -CH<sub>2</sub>, C3H<sub>2</sub>-Butyl), 1.38 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>, C6H<sub>2</sub>), 1.45 (m,  $\Sigma$  = 20.30 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> sek. Oxazol), 1.56 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, C7H<sub>2</sub>,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> sek. Oxazol), 1.60 (m,  $\Sigma$  = 4.99 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, prim. Oxazol), 1.83 (s, 2.94 H, Me-Thiophen), 2.22 (m, 1.38 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> prim. Oxazol), 2.31 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> sek. Oxazol), 2.37 (t:  $J$  = 7.1 Hz,  $\rightarrow \Sigma$  H, C8H<sub>2</sub>), 2.38 (t:  $J$  = 7.1 Hz,  $\Sigma$  = 3.40 H, C8H<sub>2</sub>), 3.86 (s,  $\rightarrow \Sigma$  H, CH<sub>2</sub>O), 3.88 (s,  $\Sigma$  = 2.27 H, CH<sub>2</sub>O), 7.05 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

#### 7.3.15. 3-Brom-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophen 19

wurde nach abgewandelten Literaturvorschriften<sup>[61,128,129]</sup> hergestellt. In einem 100 cm<sup>3</sup> Rundkolben werden 25.6 g 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (100 mmol) und 12.8 g Piperidin (150 mmol) in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst, das Reaktionsgefäß mit einem Magnetrührer versehen und durch einen Dreiwegehahn verschlossen. Über seitlichen Anschluss des Hahns kann Argon durch einen Blasenähler in den Kolben geleitet werden. Zum Verdrängen des Sauerstoffes sind alle drei Abgänge des Hahns offen und für 5 min wird durch den geraden oberen Hahnanschluss Argon über eine Kanüle direkt in die Lösung geleitet. Bei anhaltendem Gasfluss wird der Dreiwegehahn kurz abgenommen, 356 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (507  $\mu$ mol) und 216 mg CuI (1.14 mmol) zugesetzt, der Kolben wieder verschlossen und die Kanüle herausgezogen. Zum Abschluss werden 10.9 g Trimethylsilylacetylen (111 mmol) mit einer Spritze zum Ansatz hinzugefügt und der Hahn so eingestellt, dass der Reaktionsraum nur mit der Argonzuleitung verbunden ist. Der Ansatz wird für 20 Stunden in einem Wasserbad zur Wärmeabfuhr bei Raumtemperatur gerührt.

Danach werden 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan zugesetzt und das Gemisch über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert. Nachdem alles Produkt mit n-Hexan aus der Kieselgelschicht gespült ist, wird das Filtrat auf ungefähr 100 cm<sup>3</sup> eingengt, zweimal mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung neutralisiert und dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Lösungen werden nochmals mit n-Hexan extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene Gemisch wird durch Kugelrohrdestillation bei einem Druck von 10 hPa getrennt. Bei 105 °C ging etwas Vorlauf über und nachdem die damit gefüllte Kugel aus der geheizten Zone entfernt war, destillierte das Produkt **19** von 140 °C bis 160 °C. Die bei Raumtemperatur feste Substanz werden in ca. 10 cm<sup>3</sup> n-Pentan unter leichtem Erwärmen gelöst und bei -20 °C kristallisiert. Nach dem Filtrieren und Trocknen verblieben 16.5 g Produkt **19** (60.4 mmol, 60.4 %).

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 0.22 (s, 10.07 H, Me<sub>3</sub>Si), 2.35 (s, 3.37 H, Me-Thiophen), 7.01 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

<sup>13</sup>**C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: –0.23 (Me<sub>3</sub>Si), 14.84 (Me-Thiophen), 96.45, 99.57 (C≡C), 108.68 (CBr, Thiophen), 120.64 (C5 Thiophen), 134.82 (CH Thiophen), 136.34 (C2 Thiophen).

### 7.3.16. 3-[3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-(2-methyl-5-trimethylsilylethynyl-3-thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophen 20

In einer Apparatur, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, werden 7.74 g 3-Brom-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophen **19** (28.3 mmol) unter Argon in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst, auf die Reaktionstemperatur von –80 °C abgekühlt und mit 12 cm<sup>3</sup> 2.5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan (30.0 mmol) versetzt. Der Ansatz wird anschließend bei –80 °C gerührt und nach einer Stunde 2.99 g vorgekühltes Perfluorcyclopenten (14.1 mmol) mit einer Spritze zugeben. Der Ansatz wird weiter 60 min auf –80 °C gekühlt. Danach kann die Temperatur über mehrere Stunden bis auf die Umgebungstemperatur ansteigen.

Die mit 50 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnte Reaktionslösung wird über 100 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert, das Rohprodukt mit einem Hexan-THF-Gemisch (1:1) aus dem Filter gespült und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach einer zweiten Chromatographie über 150 cm<sup>3</sup> Kieselgel in reinem Hexan kristallisiert das Produkt beim Abdestillieren des Lösungsmittels. Der zurückgebliebene Feststoff wird unter kurzem leichtem Erwärmen in 25 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und die Lösung langsam auf –50 °C abgekühlt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum blieben 2.83 g leicht grünlich gefärbten Kristalle **20** (5.04 mmol, 35.6 %) zurück.

<sup>1</sup>**H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.24 (s, 10.85 H, Me<sub>3</sub>Si), 1.87 (s, 3.02 H, Me-Thiophen), 7.19 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

<sup>13</sup>**C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: –0.26 (Me<sub>3</sub>Si), 14.47 (Me-Thiophen), 96.16, 100.05 (C≡C), 121.75 (C5 Thiophen), 124.53 (C3 Thiophen), 132.04 (CH Thiophen), 136.01 (C1, C2 PFCP), 143.33 (C2 Thiophen).

### 7.3.17. 5-Ethynyl-3-[2-(5-ethynyl-2-methyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl]-2-methylthiophen 21

Die Trimethylsilylgruppen könnten, wie in der Literatur<sup>[129]</sup> beschrieben, allein mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgespalten werden. Die hier beschriebene Variante puffert mit KHCO<sub>3</sub> und ist auch für empfindliche Substrate geeignet.

In einem 25 cm<sup>3</sup> Kolben werden 393 mg **20** (701 μmol) in 6.3 cm<sup>3</sup> Methanol und 3.5 cm<sup>3</sup> THF gelöst, 550 mg eines gut verriebenen Gemischs aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.11 mmol) und KHCO<sub>3</sub> (3.96 mmol) zugesetzt und der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion läuft innerhalb von Minuten ab und wird mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Hexan) verfolgt.

Sobald alle Trimethylsilylgruppen abgespalten sind, wird der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat ohne zu erwärmen bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in Pentan über 10 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. 150 cm<sup>3</sup> produktthaltige Fraktionen werden gesammelt und bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Der zurückgebliebene Feststoff wird in wenig Chloroform gelöst und unter kurzem leichtem Erwärmen soviel Pentan zugegeben, dass die Lösung gerade noch klar bleibt. Zur Kristallisation wird langsam auf –40 °C abgekühlt.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum blieben 265 mg des kristallinen Produktes **21** (636  $\mu\text{mol}$ , 90.8 %) zurück.

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 1.89 (s, 3.19 H, Me-Thiophen), 3.35 (s, 0.99 H,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ), 7.22 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

### 7.3.18. 3-Brom-5-methyl-2-trimethylsilylethynylthiophen **22**

Eine Synthese der Verbindung ist lange bekannt,<sup>[127]</sup> hier wird der einfachere im Kap. 7.3.15 S. 130 beschriebene Weg gewählt. 20.1 g 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **6** und 7.12 g Trimethylsilylacetylen (72.5 mmol) werden in 33  $\text{cm}^3$  THF gelöst und analog dem Regioisomer **19** in Gegenwart von 8.46 g Piperidin (99.4 mmol), 191 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (273  $\mu\text{mol}$ ) und 105 mg CuI (553  $\mu\text{mol}$ ) gekuppelt. Auch die Reinigung erfolgt in gleicher Weise und liefert 13.5 g Produkt **22** (49.4 mmol, 74.6 %).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 0.25 (s, 9.73 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 2.42 (s, 3.36 H, Me-Thiophen), 6.59 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : -0.18 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 15.53 (Me-Thiophen), 95.90, 102.28 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 115.92, 118.13 (C2, C3 Thiophen), 127.94 (CH Thiophen), 141.68 (C5-Thiophen).

### 7.3.19. 3-{3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-[5-methyl-2-(trimethylsilylethynyl)-3-thienyl]cyclopent-1-en-1-yl}-5-methyl-2-(trimethylsilylethynyl)thiophen **23**

Synthese und Reinigung erfolgten auf dem selben Weg wie beim Regioisomer **20** (Kap. 7.3.16 S. 131). 6.63 g 3-Brom-5-methyl-2-trimethylsilylethynylthiophen **22** (24.3 mmol) werden in 50  $\text{cm}^3$  THF unter Argon bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 10.2  $\text{cm}^3$  2.5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan (25.5 mmol) lithiiert und anschließend mit 2.62 g Perfluorcyclopenten (12.4 mmol) gekuppelt. Nach dem Umkristallisieren und Trocknen blieben 2.92 g gelbe Kristalle **23** (5.20 mmol, 42.8 %) zurück.

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 0.15 (s, 9.28 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 2.44 (s, 3.11 H, Me-Thiophen), 6.71 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : -0.37 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 15.60 (Me-Thiophen), 95.36, 104.35 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 123.05 (C2 Thiophen), 125.22 (CH Thiophen), 131.73 (C3 Thiophen), 135.09 (C1, C2 PFCP), 141.47 (C5 Thiophen).

### 7.3.20. 2-Ethynyl-3-[2-(2-ethynyl-5-methyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl]-5-methylthiophen **24**

Die Trimethylsilylgruppen werden nach einer Literaturvorschrift<sup>[129]</sup> abgespalten. In einem 10 ml Kolben werden 320 mg **23** (572  $\mu\text{mol}$ ) in einer Mischung aus 6.5  $\text{cm}^3$  Methanol und 3.25  $\text{cm}^3$  THF gelöst, 182 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.31 mmol) zugeben, der Kolben mit einem Magnetrührer ausgerüstet und verschlossen. Im bei Raumtemperatur gerührten Ansatz wird der Reaktionsverlauf mittels

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan) verfolgt. Parallel dazu lässt man eine Probe des Ausgangsstoffes laufen, dessen  $R_f$ -Wert sich nur wenig vom Produkt unterscheidet.

Nach einer Stunde wird der Ansatz filtriert, der Filterkuchen mit THF gewaschen und das Lösungsmittel vom gesammelten Filtrat bei Raumtemperatur und vermindertem Druck abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand in einem Hexan-Chloroform-Gemisch (4:1) über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. Die produkthaltigen Fraktionen von 95 cm<sup>3</sup> bis 200 cm<sup>3</sup> werden vereinigt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und abgesenktem Druck entfernt. Die zurückgebliebenen Kristalle werden in 1.4 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und unter kurzem leichtem Erwärmen nahezu das selbe Volumen Hexan zugegeben, so dass die Lösung gerade noch klar bleibt. Beim langsamen Abkühlen auf -40 °C kristallisiert die Substanz. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und anschließendem Trocknen im Vakuum blieben 214 mg Produkt **24** (515 µmol, 90.0 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 2.45 (s, 3.11 H, Me-Thiophen), 3.22 (s, 0.96 H, HC≡C), 6.77 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 15.36 (Me-Thiophen), 74.82 (HC≡C), 86.10 (HC≡C), 110.86 (C4 PFCP, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.1 Hz), 116.03 (C5 PFCP, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 257.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24.1 Hz), 124.87 (CH Thiophen), 132.76 (C3 Thiophen), 135.01 (C1, C2 PFCP), 142.28 (C5 Thiophen).

### 7.3.21. 3-Brom-2-trimethylsilylethynylbenzo[b]thiophen **25**

Auf die selbe Weise, wie im Kap. 7.3.15 S. 130 beschrieben, werden 7.30 g 2,3-Dibrombenzothiofen (25.0 mmol) und 2.60 g Trimethylsilylacetylen (26.4 mmol) in 14 cm<sup>3</sup> THF durch Zusatz von 3.19 g Piperidin (37.5 mmol), 70.6 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (101 µmol) und 38.7 mg CuI (203 µmol) gekuppelt. Nach zwei Tagen werden 14 cm<sup>3</sup> n-Hexan zugesetzt. Der Ansatz wird über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert und das Produkt **25** mit n-Hexan herausgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt nochmals über 100 cm<sup>3</sup> Kieselgel in n-Hexan chromatographiert. Von den vereinigten Produktfraktionen wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Bei 100 °C (0.01 Torr) gingen 5.36 g Produkt **25** (17.3 mmol, 69.1 %) über.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.32 (s, 8.21 H, Me<sub>3</sub>Si), 7.42 (m, → Σ H, HC6), 7.43 (m, Σ = 2.00 H, HC5), 7.72 (m, 0.92 H, HC7), 7.76 (m, 0.88 H, HC4).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: -0.23 (Me<sub>3</sub>Si), 96.04 (C≡C-SiMe<sub>3</sub>), 105.96 (C≡C-SiMe<sub>3</sub>), 114.34 (C3), 120.17 (C2), 122.20 (C7H), 123.83 (C4H), 125.43 (C5H), 126.62 (C6H), 137.20 (C3a), 138.03 (C7a).

### 7.3.22. 3-[3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-(2-trimethylsilylethynyl-3-benzo[b]thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-2-trimethylsilylethynylbenzo[b]thiophen **26**

In einer Apparatur, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, werden unter Argon als Schutzgas 3.48 g 3-Brom-2-trimethylsilylethynylbenzo[b]thiophen **25** (11.2 mmol) in 40 cm<sup>3</sup> THF gelöst, auf die Reaktionstemperatur von -75 °C abgekühlt, 1.2 cm<sup>3</sup> 10 M n-Butyllithium-Lösung (12.0 mmol) in Hexan mit einer Spritze zugegeben und der Ansatz fortlaufend gerührt. Nach einer halben

Stunde wird eine vorgekühlte Lösung von 1.20 g Perfluorcyclopenten (5.66 mmol) in 5 cm<sup>3</sup> THF zügig zugesetzt und das Gemisch im Verlauf der merklich exothermen Reaktion weiter auf –75 °C gekühlt. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, kann die Temperatur über acht bis 12 Stunden langsam ansteigen.

Der Ansatz wird mit 50 cm<sup>3</sup> Hexan verdünnt und mit 50 cm<sup>3</sup> eiskalter 2.5 M HCl hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und der organische Teil wird mit je 50 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Alle wässrigen Anteile werden nochmals mit 30 cm<sup>3</sup> Hexan extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene braune Öl wird in 20 cm<sup>3</sup> n-Hexan aufgenommen und über 250 cm<sup>3</sup> Kieselgel in Hexan chromatographiert. Dabei werden drei verschiedene Produkte in getrennten Fraktionen gesammelt und bei reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die erste Fraktion enthielt 332 mg 3-(2,3,3,4,4,5,5-Heptafluorcyclopenten)-2-trimethylsilylethynylbenzo[b]thiophen (786 µmol, 6.99 %) und die beiden folgenden gelb gefärbten Fraktionen lieferten 759 mg des syn-Produktes (1.20 mmol, 21.3 %) neben 182 mg in der gewünschten anti-Konformation **26** (288 µmol, 5.13 %).

Das anti-Isomer **26** wird zur Reinigung in 1.4 cm<sup>3</sup> Hexan gelöst und bei –40 °C kristallisiert. Die Dipolkopplung (NOE) zwischen dem Proton an Position 6 des Benzothiophenrings und jenen der Trimethylsilylgruppe deutet auf eine antiparallel Orientierung beider Benzothiophengruppen.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.55 (s, 8.84 H, Me<sub>3</sub>Si), 7.42 (m, → Σ H, HC6), 7.44 (m, Σ = 2.12 H, HC5), 7.87 (m, 1.10 H, HC7), 8.00 (m, 1.00 H, HC4).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.51 (Me<sub>3</sub>Si), 85.80, 102.71 (C≡C), 122.10 (C7H), 124.75 (C6H), 125.89 (C4H), 126.02 (C3), 126.22 (C5H), 142.71 (C3a), 143.70 (C7a), 146.40 (C2).

**<sup>19</sup>F-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: –109.62 (t: *J* = 5.2 Hz, C3F<sub>2</sub>, C5F<sub>2</sub> PFCP), –131.08 (p: *J* = 5.2 Hz, C4F<sub>2</sub> PFCP).

### 7.3.23. 2-Brom-5-phenylthiophen **28**

wird in zwei Stufen analog zu 3-Brom-2-methyl-5-phenylthiophen synthetisiert.<sup>[122,130]</sup> In der im Kap. 7.3.5 S. 123 beschriebenen Apparatur werden 12.29 g 2,5-Dibromthiophen (50.8 mmol) in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst und auf –77 °C abgekühlt. Zum intensiv gerüherten Ansatz werden 5 cm<sup>3</sup> einer 10 mol/l n-Butyllithiumlösung (50 mmol) in Hexan mittels einer Spritze zugetropft. Nach einer halben Stunde bei (–75 ± 5) °C wird eine Lösung von 5.10 g Cyclohexanon (52.0 mmol) in 20 cm<sup>3</sup> THF zugegeben. Danach kann sich der Ansatz über acht bis 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Zugabe von 80 cm<sup>3</sup> 3 N HCl werden beide Phasen 48 Stunden intensiv durchmischt.

Anschließend werden 50 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether zugesetzt, die Phasen getrennt und der organische Teil mit 50 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Alle wässrigen Lösungen werden noch einmal mit 30 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel in n-Hexan filtriert und das Lösungsmittel

anschließend entfernt. 6.75 g 2-Brom-5-(1-hexenyl)thiophen (27.5 mmol) destillierten zwischen 115 °C und 135 °C bei 1 hPa.

Eine Lösung des Zwischenproduktes in 100 cm<sup>3</sup> Toluol wird unter Eiskühlung portionsweise mit 12.5 g DDQ (55.1 mmol) versetzt und der Ansatz zwei Stunden im Rückfluss erhitzt. Nachdem dieser wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Feststoff abzentrifugiert und der Bodensatz dreimal mit Toluol gewaschen. Der vereinigte Überstand wird dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> eiskalter 10 N Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen. Alle wässrigen Phasen werden nochmals mit 50 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert, die Toluolextrakte vereinigt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels vom Filtrat (ca. 225 cm<sup>3</sup>) blieben 3.50 g Produkt **28** (14.7 mmol, 28.9 %) zurück.

**GC-MS:** Gehalt: 97.5 %; *M*<sup>+</sup>: 238, 240.

#### 7.3.24. 3-Brom-2-iod-5-phenylthiophen **29**

Aus 2.18 g Diisopropylamin (21.5 mmol) und 1.9 cm<sup>3</sup> 10 mol/l n-Butyllithium (19 mmol) wird eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung in 50 cm<sup>3</sup> THF hergestellt, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben. In dieser werden 6.75 g 2-Brom-5-phenylthiophen **28** (27.5 mmol) deprotoniert. Nach der Umlagerung wird das 2-Thienylanion durch Zugabe einer Lösung von 4.87 g Iod (19.2 mmol) in 6 cm<sup>3</sup> THF abgefangen. Bei der Aufarbeitung wird die organische Phase mit t-Butylmethylether anstelle von Hexan extrahiert und wie beschrieben gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wird vom vereinigten organischen Extrakt bei Raumtemperatur abdestilliert und das Rohprodukt über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem Hexan-Chloroform-Gemisch (7:3) filtriert. Von den vereinigten Produktfraktionen wird das Lösungsmittel wiederum bei Raumtemperatur abgezogen und der zurückbleibende Feststoff in möglichst wenig n-Hexan unter kurzem leichtem Erwärmen gelöst. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Restes wird die Lösung langsam auf -40 °C abgekühlt. Dabei kristallisierten 4.11 g Produkt **29** (11.3 mmol, 40.9 %).

**GC-MS:** Gehalt: 87 %; *M*<sup>+</sup>: 364, 366.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 7.08 (s, 1.00 H, H-Thiophen), 7.33 (m, 1 H, p-Ph), 7.38 (m, 2 H, m-Ph), 7.48 (m, 2 H, o-Ph).

#### Verunreinigung:

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 6.97 (d: *J* = 3.7 Hz, 0.14 H, →), 7.21 (d: *J* = 3.7 Hz, 0.16 H, disubst. Thiophen), 7.28 – 7.52 (m, 0.89 H, Phenylrest).

#### 7.3.25. 3-Brom-5-phenyl-2-trimethylsilylethinythiophen **30**

3.54 g 3-Brom-2-iod-5-phenylthiophen **29** (9.70 mmol) werden mit dem Katalysator aus 46.7 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (66.6 μmol), 42.2 mg PPh<sub>3</sub> (160 μmol), 25.5 mg CuI (134 μmol) und einem Magnetrührer im 25 cm<sup>3</sup> Kolben vorgelegt. Die Apparatur entspricht der im Kap: 7.3.43 S. 145 beschriebenen. Nachdem der Sauerstoff im Kolben durch Argon verdrängt ist, wird eine in drei Einfrier-

Evakuierungsdurchgängen entgaste Mischung von 2.45 g Piperidin (28.7 mmol), 1.41 g Trimethylsilylacetylen (14.4 mmol) und 9.2 cm<sup>3</sup> THF mit einer Spritze zugegeben und der Ansatz drei Tage zwischen 35 °C und 40 °C unter Argon gerührt.

Danach wird mit t-Butylmethylether verdünnt und die organische Phase mit eiskalter 2 N Salzsäure, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen werden nochmals mit t-Butylmethylether extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand über 200 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. Unmittelbar vor dem Produkt verlassen 627 mg nicht umgesetztes 3-Brom-2-iod-5-phenylthiophen **29** (1.71 mmol, 17.7 %) die Säule. Ausgangsstoff und Produkt werden getrennt gesammelt und das Lösungsmittel von beiden Fraktionen bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Vom Produkt **30** blieben 1.84 g (5.47 mmol, 56.4 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.28 (s, 8.96 H, Me<sub>3</sub>Si), 7.14 (s, 1.00 H, H-Thiophen), 7.33 (m, 0.98 H, p-Ph), 7.38 (m, 2.05 H, m-Ph), 7.52 (m, 2.04 H, o-Ph).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: -0.20 (Me<sub>3</sub>Si), 95.72, 104.16 (C≡C), 117.21 (C), 119.59 (C), 125.56 (CH), 125.68 (2×CH), 128.69 (CH), 129.10 (2×CH), 132.63 (C), 145.03 (C).

#### **7.3.26. 3-[3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-(5-phenyl-2-trimethylsilylethynyl-3-thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-5-phenyl-2-trimethylsilylethynylthiophen 31**

In einer Apparatur, wie Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, werden 1.84 g 3-Brom-5-phenyl-2-trimethylsilylethynylthiophen **30** (5.47 mmol) in 20 cm<sup>3</sup> THF gelöst, unter Argon als Schutzgas auf -90 °C abgekühlt und 0.55 cm<sup>3</sup> 10 M n-Butyllithiumlösung (5.50 mmol) in Hexan mit einer Spritze zum ständig gerührten Ansatz gegeben. Die Temperatur wird anschließend auf -75 °C eingestellt und nach 20 Minuten eine vorgekühlte Lösung von 580 mg Perfluorocyclopenten (2.74 mmol) in 1.6 cm<sup>3</sup> THF zugegeben. Nach dem Abklingen der von der Kupplungsreaktion freigesetzten Wärme wird kein flüssiger Stickstoff mehr ins Kühlbad gegossen, und die Reaktionsmischung kann sich über acht bis 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Der Ansatz wird mit 50 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether verdünnt und anschließend mit 50 cm<sup>3</sup> eiskalter 2.5 M HCl gerührt. Die Phasen werden getrennt, der organische Teil wird mit je 50 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Lösungen werden nochmals mit 30 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert.

Der Rückstand wird in einem Hexan-Chloroform-Gemisch (7:1) über 200 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. Nach einem Vorlauf von 250 cm<sup>3</sup> verlässt eine erste Substanz in 56 cm<sup>3</sup> gelöst die Säule. Das Produkt ist in den folgenden 640 cm<sup>3</sup> enthalten. Eine weitere Verbindung wird im Anschluss aus der Säule gewaschen. Im Verlauf der Trennung sinkt das Hexan-Chloroform-Verhältnis auf 5:1.

Von den reinen Produktfraktionen wird das Lösungsmittel reduziertem Druck abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter kurzen Erwärmen auf ca. 60 °C in 5.6 cm<sup>3</sup> Hexan gelöst. Beim langsamen Abkühlen auf -40 °C kristallisierten 603 mg Produkt **31**. Einige Mischfraktionen wer-



den erneut getrennt und umkristallisiert. Dieser Schritt lieferte weiter 60 mg Produkt **31**. Die Gesamtausbeute lag bei 986  $\mu\text{mol}$  bzw. 35.4 %.

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 0.06 (s, 8.39 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 7.25 (s, 0.87 H, H-Thiophen), 7.32 (m, 1.00 H, p-Ph), 7.38 (m, 2.01 H, m-Ph), 7.54 (m, 2.00 H, o-Ph).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : -0.54 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 95.04 ( $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ), 106.70 ( $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ), 122.53 (CH Thiophen), 124.25 (C2 Thiophen), 125.82 (o-Ph), 128.61 (p-Ph), 129.10 (m-Ph), 132.36 (C3 Thiophen), 132.71 (C1 Ph), 135.17 (C1, C2 PFCP), 145.41 (C5 Thiophen).

**$^{19}\text{F-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : -109.43 (t:  $J = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_2$ ,  $\text{C}_5\text{F}_2$  PFCP), -131.69 (p:  $J = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_2$  PFCP).

### 7.3.27. 2-Ethynyl-3-[2-(2-ethynyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl]-5-phenylthiophen **32**

In einem  $10 \text{ cm}^3$  Kolben werden 178 mg **31** (259  $\mu\text{mol}$ ) in  $6.0 \text{ cm}^3$  THF und  $7.3 \text{ cm}^3$  MeOH gelöst und mit 135 mg einer gut verriebenen Mischung aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (271  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{KHCO}_3$  (970  $\mu\text{mol}$ ) einige Minuten im verschlossen Kolben gerührt, bis die gelbe Farbe der Ausgangsverbindung verblasst ist. Danach wird der Ansatz filtriert, der Filtrückstand mit THF gewaschen und das Lösungsmittel vom gesammelten Filtrat bei Raumtemperatur und vermindertem Druck abdestilliert.

Die Substanz wird anschließend in einem Hexan-Chloroform-Gemisch (7:1) über  $10 \text{ cm}^3$  Kieselgel filtriert. Das Filtrat ( $240 \text{ cm}^3$ ) wird gesammelt, unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in  $3 \text{ cm}^3$  Chloroform gelöst und mit ca.  $20 \text{ cm}^3$  Pentan versetzt, so dass die klare Lösung gerade erhalten bleibt. Beim langsamen Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  kristallisiert die Verbindung. Sie wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reaktion lieferte 118 mg Produkt **32** (218  $\mu\text{mol}$ , 84.1 %).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 3.32 (s, 0.93 H,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ), 7.34 (s,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ , H-Thiophen), 7.36 (m,  $\Sigma = 1.99 \text{ H}$ , p-Ph), 7.41 (m, 1.97 H, m-Ph), 7.56 (m, 2.00 H, o-Ph).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 74.67 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 87.78 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 122.25 (CH Thiophen), 122.81 (C2 Thiophen), 125.96 (o-Ph), 128.81 (p-Ph), 129.20 (m-Ph), 132.64 (C1 Ph), 133.50 (C3 Thiophen), 135.11 (C1, C2 PFCP), 146.30 (C5 Thophen).

### 7.3.28. 2-(10-Bromdecyl)thiophen **33**

wird analog einer Vorschrift für die Alkylierung von Benzo[b]thiophen hergestellt.<sup>[122]</sup> In einer Apparatur, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, dient ein  $100 \text{ cm}^3$  2-Halskolben als Reaktionsgefäß. 3.68 g frisch destilliertes Thiophen (43.7 mmol) werden in  $45 \text{ cm}^3$  THF gelöst und auf  $-48^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach der Zugabe von  $4.4 \text{ cm}^3$  10 mol/l n-Butyllithium-Lösung in Hexan wird nacheinander jeweils eine halbe Stunde bei  $-45^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionskolben im Eisbad gekühlt und ein Lösung von 25.7 g 1,10-Dibromdecan (85.6 mmol) in

17 cm<sup>3</sup> THF zugegeben. Der gerührte Ansatz verbleibt für acht bis 12 Stunden im Eisbad. Nach Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan wird die organische Phase mit je 30 cm<sup>3</sup> eiskalter 2 N HCl, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen nochmals mit 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan extrahiert und der vereinigte organische Auszug mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 81 °C und 82 °C (0.01 mm) gingen 15.73 g 1,10-Dibromdecan über. 7.33 g Produkt **33** (24.2 mmol, 55.3 %) destillierten von 99 bis 112 °C (0.01 mm).

**GC-MS:** Gehalt 95.5 %; *M*<sup>+</sup>: 302, 304

### 7.3.29. 2-(10-Bromdecyl)-5-iodthiophen **34**

wird nach der Synthesevorschrift<sup>[127]</sup> für 3-Brom-2-iod-5-methylthiophen **6** hergestellt. Eine Lösung 837 mg Iodsäure (4.76 mmol) in 6.19 cm<sup>3</sup> Wasser wird mit 6.70 g Eisessig (112 mmol) und 138 mg 70 % HClO<sub>4</sub> (0.960 mmol) versetzt und über Nacht bei 40 °C intensiv mit einer zweiten Lösung von 6.40 g 2-(10-Bromdecyl)thiophen **33** (21.1 mmol) und 2.41 g Iod (9.51 mmol) in 2.66 g Tetrachlorkohlenstoff durchmischt. Der mit 50 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether verdünnte Ansatz wird mit 50 cm<sup>3</sup> 0.16 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewaschen, viermal mit je 50 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und anschließend mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden nochmals mit 50 cm<sup>3</sup> t-Butylmethylether extrahiert. Der vereinigte organische Auszug wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Im Kolben bleiben 8.97 g flüssiges Produkt **34** (20.9 mmol, 99.0 %) zurück, das bei Raumtemperatur kristallisiert und für die nachfolgende Reaktion rein genug ist.

**GC-MS:** Gehalt 87.4 %; *M*<sup>+</sup>: 428, 430

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.23 – 1.33 (m, 10.76 H, C3H<sub>2</sub> – C7H<sub>2</sub>), 1.41 (m, 2.21 H, C8H<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2.29 H, β-CH<sub>2</sub> Thiophen), 1.84 (m, 2.13 H, C9H<sub>2</sub>), 2.78 (t: *J* = 7.6 Hz, 2.14 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 3.40 (t: *J* = 6.9 Hz, 2.09 H, CH<sub>2</sub>Br), 6.46 (d: *J* = 3.5 Hz, 1.01 H, H-Thiophen), 7.03 (d: *J* = 3.5 Hz, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 28.13, 28.71, 28.91, 29.22, 29.35 (2C), 30.17, 31.48, 32.79, 34.05 (Decyl), 69.33 (C Thiophen), 125.78 (CH Thiophen), 136.51 (CH Thiophen), 152.11 (C Thiophen).

### 7.3.30. Natrium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat Na-**35**

wird nach einer Vorschrift für Alkansulfonate synthetisiert.<sup>[119]</sup> Eine Lösung von 20.0 g Natriumsulfit (159 mmol) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser wird mit 8.97 g 2-(10-Bromdecyl)-5-iodthiophen **34** (20.9 mmol) im Autoklaven fünf Stunden bei 150 °C bis 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz zentrifugiert, der Überstand auf dem Sandbad bis zum Gelieren eingeeengt und erneut zentrifugiert. Das zweite Zentrifugat enthält hauptsächlich anorganisches Salz und wird verworfen. Die vereinigten Niederschläge werden im Vakuum getrocknet und der darin enthaltene Alkohol mit Pentan extrahiert.

Nach erneutem Trocknen im Vakuum wird der verbliebene Feststoff sechsmal mit 70 cm<sup>3</sup> Ethanol ausgekocht und das auf 200 cm<sup>3</sup> eingeeengte Filtrat erneut heiß filtriert. Ein Teil der Substanz

kristallisiert beim langsamen Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur. Aus der eingeeengten und heiß filtrierten Mutterlauge kristallisiert weiteres Produkt. Nach dem Trocknen im Vakuum verblieben insgesamt 6.36 g Na-**35** (14.1 mmol, 67.3 %).

**<sup>1</sup>H-NMR:** d<sub>6</sub>-DMSO,  $\delta$ /ppm: 1.15 – 1.35 (m, 13.27 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4.44 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 2.39 (m, 2.24 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 2.75 (t:  $J$  = 7.5 Hz, 2.17 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 6.57 (d:  $J$  = 3.5 Hz, 1.02 H, H-Thiophen), 7.11 (d:  $J$  = 3.5 Hz, 1.00 H, H-Thiophen).

### 7.3.31. Chinuclidinium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat **35**

1.05 g Natrium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat Na-**35** (2.33 mmol) werden in Methanol über stark sauren Kationenaustauscher filtriert. Nach dem Neutralisieren des Filtrats mit 267 mg Chinuclidin (2.40 mmol) wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 18 cm<sup>3</sup> THF gelöst und nach Zugabe von 4 cm<sup>3</sup> Hexan zur Kristallisation langsam auf −40 °C abgekühlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum blieben 1.20 g Produkt **35** (2.21 mmol, 94.9 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.20 – 1.30 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H,  $\delta$ -CH<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 1.36 (m,  $\Sigma$  = 12.96 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.60 (m, 2.17 H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2.82 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.90 (m, 6.75 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 2.17 (m, 1.13 H,  $\gamma$ -CH N<sup>+</sup>), 2.76 (t:  $J$  = 7.6 Hz, 2.12 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.84 (m, 2.19 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 3.33 (m, 6.69 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 6.45 (d:  $J$  = 3.2 Hz, 0.99 H, H-Thiophen), 7.01 (d:  $J$  = 3.5 Hz, 1.00 H, H-Thiophen), 10.78 (b, 1.10 H, HN<sup>+</sup>).

### 7.3.32. Bis-(piperidinium)-10-[5-({4-[3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-(2-methyl-5-{[5-(10-sulfonatodecyl)-2-thienyl]ethinyl}-3-thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-5-methyl-2-thienyl}ethinyl)2-thienyl]decan-1-sulfonat **36**

Die beschriebene SONOGASHIRA-Kupplung basiert auf zwei Literaturvorschriften.<sup>[66,67]</sup> In einem 10 cm<sup>3</sup> Kolben werden 16.0 mg Bis-(5-ethinylthienyl)cyclopenten **21** (38.5  $\mu$ mol), 41.5 mg Chinuclidinium-10-(5-iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat **35** (76.7  $\mu$ mol), 3.02 mg (tBu<sub>3</sub>PH)BF<sub>4</sub> (10.4  $\mu$ mol) und 0.92 mg [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> (5.02  $\mu$ mol Pd) eingewogen, ein Magnetrührer hinzugefügt und der Kolben durch einen Dreivegehahn mit geradem Anschluss verschlossen. Der Sauerstoff wird durch dreimaliges Evakuieren und Spülen mit Argon aus dem Reaktionsgefäß entfernt, eine Lösung von 19.3 mg Chinuclidin (174  $\mu$ mol) in 1.25 g Acetonitril in drei Einfrier-Evakuier-Zyklen vom Sauerstoff befreit und mit einer Spritze in den Reaktionskolben überführt.

Der Ansatz rührt anschließend bei Raumtemperatur im Dunkeln. Nach ungefähr einer halben Stunde ist die unsubstituierte Diacetylenverbindung verbraucht und nur noch ein- und zweifach gekuppelte Substanzen vorhanden. Nach weiteren acht Stunden wird die Reaktion beendet, die Lösung mit einem Chloroform-Methanol-Gemisch (4:1), das 2 g/l Piperidin enthält, verdünnt und über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel chromatographiert. Trennsäule und Auffanggefäße werden dafür schwarz ummantelt. Die Fraktionen von 160 cm<sup>3</sup> bis 300 cm<sup>3</sup> werden gesammelt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach dem Trocknen im Vakuum blieben 15 mg Produkt **37** (12.6  $\mu$ mol, 32.7 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.26 (m, → Σ H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, Σ = 16.73 H, γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 1.64 (m, 7.09 H, γ-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 1.78 (m, 3.05 H, β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 1.85 (m, 8.42 H, β-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 1.92 (s, 3.48 H, Me-Thiophen), 2.77 (t: *J* = 7.5 Hz, → Σ H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.82 (m, Σ = 4.62 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 6.66 (d: *J* = 3.5 Hz, 1.00 H, 2-fach subst. Thiophen), 7.08 (d: *J* = 3.5 Hz, 1.03 H, 2-fach subst. Thiophen), 7.18 (s, 1.00 H, 3-fach subst. Thiophen).

**7.3.33. Bis-(piperidinium)-10-[5-({3-[3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-(5-methyl-2-{[5-(10-sulfonatodecyl)-2-thienyl]ethinyl}-3-thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-5-methyl-2-thienyl}ethinyl)-2-thienyl]decan-1-sulfonat 37**

Wie für das Regioisomer **36** beschrieben werden 15.4 mg **24** (37.0 μmol), 40.0 mg Chinuclidinium-10-(5-Iod-2-thienyl)decan-1-sulfonat **35** (73.8 μmol), 0.72 mg [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> (3.94 μmol Pd), 2.32 mg [tBu<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub> (8.00 μmol) und der Magnetrührer in einem argongespülten 10 cm<sup>3</sup> Kolben vorgelegt und die sauerstofffreie Lösung von 20.6 mg Chinuclidin (185 μmol) in 1.40 g Acetonitril zugegeben. Der Ansatz wird drei Stunden bei Raumtemperatur im Dunklen gerührt. Danach ist alles ungekuppelte Diacetylen verbraucht. Über Nacht wird die Reaktionsmischung bei –40 °C aufbewahrt, um den Zerfall des Produktes einzuschränken. Die Substanz wird wie ihr Regioisomer aufgearbeitet. Nach dem Trocknen fielen 43.8 mg Rohprodukt **37** (36.8 μmol, 99.5 %) an. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, weil nach dünnschichtchromatographischer Trennung in Chloroform/Methanol (5:1, 2 g/l Triethylamin) im UV-Licht keine photochrome Reaktion erkennbar ist.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.26 (m, → Σ H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 1.37 (m, Σ = 15.96 H, γ-CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 5.48 H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>, γ-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 1.77 (m, → Σ H, β-CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, Σ = 8.39 H, β-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 2.21 (s, 3.08 H, Me-Thiophen), 2.75 (t: *J* = 7.5 Hz, 2.47 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.81 (m, 2.42 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 3.12 (m, 4.87 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 6.61 (d: *J* = 3.5 Hz, 1.00 H, 2-fach subst. Thiophen), 6.79 (s, 0.99 H, 3-fach subst. Thiophen), 6.88 (d: *J* = 3.5 Hz, 0.97 H, 2-fach subst. Thiophen), 8.52 (b, 1.94 H, H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>).

**7.3.34. 3-(3,3,4,4,5,5-Hexafluor-2-{5-methyl-2-[(5-methyl-2-thienyl)ethinyl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-[(5-methyl-2-thienyl)ethinyl]thiophen 38**

Wie für das entsprechende Decan-1-sulfonat **37** beschrieben, werden 17.0 mg **24** (40.9 μmol), 0.76 mg [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> (4.15 μmol Pd), 2.33 mg [tBu<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub> (8.07 μmol) und der Magnetrührer in einem 10 cm<sup>3</sup> Kolben unter Argon vorgelegt und eine sauerstofffreie Lösung von 22.2 mg 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (198 μmol) und 22.4 mg 2-Brom-5-methylthiophen (127 μmol) in 1.31 g Acetonitril zugegeben. Der Ansatz wird 3 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei –40 °C aufbewahrt.

Zur Reinigung wird über 50 cm<sup>3</sup> Kieselgel in Hexan chromatographiert. Der Chloroform-Anteil am Laufmittel steigt innerhalb von 300 cm<sup>3</sup> auf ein Viertel des Hexanvolumens. Die gesammelten Produktfraktionen werden bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Danach blieben 23.1 mg Produkt **38** (37.9 μmol, 92.7 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 2.23 (s, 3.12 H, Me 3-fach subst. Thiophen), 2.46 (s, 3.22 H, Me 2-fach subst. Thiophen), 6.62 (d: *J* = 3.6 Hz, 1.03 H, H 2-fach subst. Thiophen, angedeutet weiter

aufgespalten), 6.81 (s, 1.06 H, H 3-fach subst. Thiophen), 6.88 (d:  $J = 3.6$  Hz, 1.00 H, H 2-fach subst. Thiophen).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 15.33, 15.34 (2 $\times$ Me-Thiophen), 83.94, 92.37 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 116.36 (C3, C5 PFCP), 120.29 (C2 2-fach subst. Thiophen), 122.38 (C2 3-fach subst. Thiophen), 125.39 (C4 2-fach subst. Thiophen), 125.57 (CH 3-fach subst. Thiophen), 131.38 (C3 3-fach subst. Thiophen), 132.48 (C3 2-fach subst. Thiophen), 134.09 (C1, C2 PFCP), 142.22 (C5 3-fach subst. Thiophen), 142.85 (C5 2-fach subst. Thiophen).

### 7.3.35. Natrium-4-azidobutan-1-sulfonat-Lösung **39**

wird nach einer Vorschrift zur Synthese von Alkylaziden aus Alkylbromiden<sup>[131]</sup> hergestellt. In einem mit einem Magnetprüher versehen 25 cm<sup>3</sup> Kolben werden 339 mg Natriumazid (5.22 mmol) in 9.94 g trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, mit 714 mg  $\delta$ -Butansulton (5.24 mmol) versetzt, der Kolben mit einen Dreiwegehahn verschlossen und der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Nach sechs Tagen sind die Substanzen praktisch vollständig umgesetzt. Vor dem Gebrauch wird die Lösung durch dreimaliges Einfrieren und Evakuieren vom Sauerstoff befreit, und anschließend unter Argon aufbewahrt.

**$^1\text{H}$ -NMR:**  $d_6$ -DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ : 1.63 (m, 4.00 H,  $\beta,\gamma\text{-CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 2.51 (m, 2.20 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 3.32 (t:  $J = 6.5$  Hz, 2.00 H,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ).

### 7.3.36. Bis-(triethylammonium)-4-{4-[4-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{2-methyl-5-[1-(4-sulfonatobutyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]-1H-1,2,3-triazol-1-yl}butan-1-sulfonat **40**

wurde nach einer Vorschrift<sup>[68]</sup> für die Cycloaddition von Alkylaziden an endständige Acetylene bei Raumtemperatur synthetisiert, das Cu(I)-Salz dabei aber direkt eingesetzt. In einem 10 cm<sup>3</sup> Kolben werden 265 mg **21** (636  $\mu\text{mol}$ ), 9.94 mg CuI (52.2  $\mu\text{mol}$ ) und ein Magnetprüher vorgelegt, der Kolben mit eine Dreiwegehahn verschlossen, dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Mit einer Spritze werden 2.75 g sauerstofffreie Azidobutansulfonat-Lösung **39** in DMSO (1.31 mmol) zugesetzt und der Ansatz 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird das Lösungsmittel unter leichtem Erwärmen im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Methanol gelöst und über eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher filtriert. Das Filtrat wird mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Amin bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird über 80 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (3:1), das 2 g/l Triethylamin enthält, chromatographiert. Das zweiwertige Anion wandert deutlich langsamer als die Reste des einwertigen Zwischenprodukts. Im UV-Licht färben sich beide Substanzen blau.

Die produkthaltigen Fraktionen werden vereinigt und bei reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Ionenaustausch wird nochmals wiederholt, um andere Kationen aus der Kieselgelsäule vollständig durch Triethylammoniumionen zu ersetzen. Das Methanol wird im Vakuum weitgehend entfernt und die verbliebene Substanz bis zur Kristallisation mit Diethylether gerührt, der mehrfach ausgetauscht wird. Nach dem Trocknen blieben 566 mg Produkt **40** (579  $\mu\text{mol}$ , 91.1 %) zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.34 (t:  $J = 7.3$  Hz, 11.94 H, Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1.85 (m, 2.48 H, \*), 1.95 (s, 3.12 H, Me-Thiophen), 2.11 (m, 2.34 H, \*), 2.89 (t:  $J = 7.5$  Hz, 2.42 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.11 (m, 8.02 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 4.42 (t:  $J = 6.9$  Hz, 2.12 H, CH<sub>2</sub>-Triazol), 7.27 (s, 0.96 H, H-Thiophen), 7.76 (s, 1.00 H, H-Triazol), 10.44 (b, 1.25 H, HN<sup>+</sup>). \* β,γ-CH<sub>2</sub> nicht eindeutig zugeordnet.

**<sup>1</sup>H-NMR:** d<sub>6</sub>-DMSO, δ/ppm: 1.17 (t:  $J = 7.3$  Hz, 8.58 H, Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1.56 (m, 2.08 H, \*), 1.91 (s, → Σ H, Me-Thiophen), 1.93 (m, Σ = 5.10 H, \*), 2.46 (m, 2.15 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.09 (m, 5.72 H, CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 4.39 (t:  $J = 7.0$  Hz, 2.05 H, CH<sub>2</sub>-Triazol), 7.47 (s, 1.01 H, H-Thiophen), 8.63 (s, 1.00 H, H-Triazol), 8.99 (b, 0.93 H, HN<sup>+</sup>). \* β,γ-CH<sub>2</sub> nicht eindeutig zugeordnet.

**<sup>13</sup>C-NMR:** d<sub>6</sub>-DMSO, δ/ppm: 8.58 (Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 14.06 (Me-Thiophen), 22.22, 28.79 (CH<sub>2</sub>), 45.68 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 49.57, 50.59 (CH<sub>2</sub>), 121.12, 122.41 (H-Thiophen, H-Triazol), 124.45, 132.03, 140.51, 140.99 (C Thiophen, Triazol).

**7.3.37. Bis-(triethylammonium)-4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{5-methyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-methyl-2-thienyl]-1H-1,2,3-triazol-1-yl}butan-1-sulfonat 41**

wird auf dem für das Regioisomer **40** beschriebenen Weg hergestellt und gereinigt. 149 mg **24** (359 μmol), 5.79 mg CuI (30.4 μmol) und ein Magnetprüher werden in einem 10 cm<sup>3</sup> Kolben vorgelegt und nach dem Entfernen des Sauerstoffs 1.84 g ebenfalls sauerstofffreie Natrium-4-azidobutan-1-sulfonat-Lösung **39** (811 μmol) in DMSO zugegeben. Die Reinigung lieferte 310 mg Produkt **41** (317 μmol, 88.4 %).

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.36 (t:  $J = 7.3$  Hz, 24.2 H, Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1.85 (m, 4.4 H, β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2.05 (m, 4.4 H, γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2.37 (s, 6.5 H, Me-Thiophen), 2.92 (t:  $J = 7.4$  Hz, 4.8 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.10 (m, 16.5 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 4.32 (t:  $J = 7.2$  Hz, 4.2 H, δ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 6.37 (s, 2.0 H, H-Thiophen), 7.52 (s, 2.0 H, H-Triazol), 11.15 (b, 2.7 H, HN<sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 8.58 (Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 15.18 (Me-Thiophen), 22.04 (β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 29.02 (γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 45.90 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 49.96 (δ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 50.48 (CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 121.23 (CH Triazol), 123.68 (C3 Thiophen), 126.01 (CH Thiophen), 131.23 (C2 Thiophen), 139.82 (C4 Triazol), 140.34 (C5 Thiophen).

**7.3.38. Bis-(triethylammonium)-4-{4-[3-(3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-{5-phenyl-2-[1-(4-sulfonatobutyl)-1H-triazol-4-yl]-3-thienyl}cyclopent-1-en-1-yl)-5-phenyl-2-thienyl]-1H-triazol-1-yl}butan-1-sulfonat 42**

Wie für die methylsubstituierten Derivate beschrieben, werden 45.9 mg **32** (85.0 μmol) und 0.89 mg CuI (4.67 μmol) unter Sauerstoffausschluss mit 518 mg einer Lösung von Natrium-4-azidobutan-1-sulfonat (245 μmol) **39** in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur umgesetzt.

Nach vier Tagen wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand in Methanol aufgenommen und über stark sauren Kationenaustauscher filtriert. Das Filtrat wird mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum

entfernt. Die zurückgebliebene Substanz wird mit trockenem Diethylether gewaschen und nochmals im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (112 mg) **42** enthält noch Triethylammonium-4-azidobutan-1-sulfonat **39**. Bei Raumtemperatur, zersetzt sich die Zielverbindung allmählich zu einer blass gelben fasrigen Substanz.

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $d_6$ -DMSO,  $\delta$ /ppm: 1.17 (t:  $J = 7.3$  Hz, 12.27 H, Me NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1.43 (m, 2.22 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1.66 (m, 3.14 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Verunreinigung), 2.38 (t:  $J = 2.7$  Hz, 2.03 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.06 (m, 8.01 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.98 (t:  $J = 7.4$  Hz, 2.02 H,  $\delta$ -CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 7.03 (s, 0.98 H, H-Thiophen), 7.37 (m, 1.03 H, p-Ph), 7.47 (m, 2.04 H, m-Ph), 7.59 (m, 2.02 H, o-Ph), 8.01 (s, 1.00 H, H-Triazol), 9.33 (b, 1.18 H, HN<sup>+</sup>).

### 7.3.39. 3-Brom-2-(10-bromdecyl)-5-methylthiophen **43**

In einem 500 cm<sup>3</sup> Dreihalskolben wird, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, aus 7.29 g Diisopropylamin (72.0 mmol) und 6.0 cm<sup>3</sup> 10 mol/l n-Butyllithium (60 mmol) eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung in 150 cm<sup>3</sup> THF hergestellt. Nach dem Umlagern von 8.56 g 2-Brom-5-methylthiophen (48.3 mmol), werden 28.4 g 1,10-Dibromdecan (94.6 mmol) in 25 cm<sup>3</sup> THF gelöst und mit einer Spritze zügig zugegeben. Blockiert der Rührer durch ausgefallenes Dibromdecan, wird das Kältebad kurzzeitig entfernt und sobald die Durchmischung wieder einsetzt auf -60 °C abgekühlt. Nachdem sich der Ansatz über acht bis 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt hat, werden 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan zugesetzt und die organische Phase mit 80 cm<sup>3</sup> eiskalter 3 M HCl, und je 50 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen werden noch zweimal mit je 40 cm<sup>3</sup> n-Hexan extrahiert. Nach dem Trocknen des vereinigten organischen Auszugs mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert, das erhaltene Öl in 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan aufgenommen und über 125 cm<sup>3</sup> Kieselgel filtriert. Nach einem Vorlauf von 150 cm<sup>3</sup> werden die produkthaltigen Fraktionen gesammelt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das verbliebene Öl wird im Vakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Zwischen 78 °C und 82 °C (0.02 mm) gingen 12.2 g nicht umgesetztes 1,10-Dibromdecan (40.7 mmol) und von 128 °C bis 134 °C (0.01 mm) 9.13 g Produkt **43** (23.0 mmol, 47.7 %) über.

**GC-MS:** Gehalt: 92.6 %;  $M^+$ : 394, 396, 398.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm: 1.28 (m,  $\rightarrow \Sigma$  H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>...C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 1.41 (m,  $\Sigma = 13.80$  H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 2.26 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2.27 H, C<sub>9</sub>), 2.40 (s, 3.14 H, Me-Thiophen), 2.68 (m, 2.14 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.40 (t:  $J = 6.9$  Hz, 2.12 H, CH<sub>2</sub>Br), 6.54 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

### 7.3.40. 2-(10-Bromdecyl)-3-{2-[2-(10-bromdecyl)-5-methyl-3-thienyl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl}-5-methylthiophen **44**

In einer Apparatur, wie im Kap. 7.3.5 S. 123 beschrieben, wird eine Lösung von 9.11 g 3-Brom-2-(10-bromdecyl)-5-methylthiophen **43** (23.0 mmol) in 55 cm<sup>3</sup> THF auf -78 °C abgekühlt, 2.8 cm<sup>3</sup> 10 mol/l n-Butyllithium (28.0 mmol) in Hexan zugegeben und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine vorgekühlte Lösung von 2.47 g Perfluorcyclopenten (11.7 mmol) in 6.0 cm<sup>3</sup> THF zugeben und der Ansatz eine weitere halbe Stunde auf -75 °C

temperiert. Danach kann die Temperatur im Reaktionskolben innerhalb von acht bis 12 Stunden langsam ansteigen.

Nach Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan wird die organische Phase mit 30 cm<sup>3</sup> gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Wasser gewaschen. Zur Phasentrennung wird dabei zentrifugiert. Die Waschlösungen werden nochmals mit 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan extrahiert, die vereinigte organische Phase anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene Substanzgemisch wird in 50 cm<sup>3</sup> n-Hexan aufgenommen und über 250 cm<sup>3</sup> Kieselgel getrennt. Beim Spülen der Säule stieg der Chloroform-Anteil in 600 cm<sup>3</sup> Laufmittel von Null bis auf ein Viertel des Hexanvolumens. Die Fraktion von 400 cm<sup>3</sup> bis 550 cm<sup>3</sup> enthalten ein erstes Produkt, das sich unter UV-Licht rot färbt. Es wird getrennt von der eigentlichen Zielverbindung aufgearbeitet. In den folgenden 500 cm<sup>3</sup> verlässt das Hauptprodukt **44** die Säule. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck und die verbliebenen Verunreinigungen bei 184 °C unter zunehmenden Vakuum (5 mPa) abdestilliert. Es blieben 5.39 g Produkt **44** (6.68 mmol, 58.1 %), einer am Tageslicht schwach rot gefärbten, zähen Flüssigkeit, zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.10 – 1.31 (m, 13.60 H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>), 1.41 (m, 2.39 H, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2.17 H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 2.11 (m, 2.05 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.41 (s, 3.22 H, Me-Thiophen), 3.40 (t: *J* = 6.8 Hz, 2.09 H, CH<sub>2</sub>Br), 6.68 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 15.19 (Me-Thiophen), 28.13, 28.73, 28.81, 29.28, 29.29, 29.39 (2C), 31.10, 32.79, 34.03 (Bromdecyl), 123.46 (C Thiophen), 124.45 (CH Thiophen), 137.62 (C Thiophen), 145.93 (C Thiophen).

#### Nebenprodukt **45**:

2-(10-Bromdecyl)-3-[3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-(5-methyl-2-tetradecyl-3-thienyl)-cyclopent-1-en-1-yl]-5-methylthiophen

Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und die photoaktive Verbindung durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Unter 170 °C (0.01 Torr) geht etwas Vorlauf über. Nach dem Herausziehen der Vorlaufkugel aus der beheizten Zone, destillierten zwischen 180 °C und 223 °C 0.583 g des Nebenproduktes **45** (0.744 mmol, 6.47 %).

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.87 (t: *J* = 6.9 Hz, 1.80 H, Me Myristyl), 1.10 – 1.29 (m, 19.22 H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – C<sub>13</sub>H<sub>2</sub> Myristyl, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – C<sub>7</sub>H<sub>2</sub> Bromdecyl), 1.41 (m, 1.42 H, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub> Bromdecyl), 1.84 (m, 1.20 H, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub> Bromdecyl), 2.11 (s, 2.01 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.41 (s, 3.18 H, Me-Thiophen), 3.40 (t: *J* = 6.9 Hz, 1.15 H, CH<sub>2</sub>-Br), 6.68 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 14.13 (Me Myristyl), 15.19 (Me-Thiophen), 22.69 (C<sub>13</sub> Myristyl), 28.14, 28.74, 28.82 (C Bromdecyl), 28.86 (C Myristyl), 29.29, 29.31 (C Bromdecyl), 29.36 (2C Myristyl), 29.40 (2C Bromdecyl, C Myristyl), 29.56, 29.65 (4C), 29.69 (C Myristyl), 31.10 (C Bromdecyl), 31.15, 31.92 (C Myristyl), 137.64, 145.91, 146.03 (C Thiophen).



#### 7.3.41. S-(10-{3-[3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-(5-methyl-2-tetradecyl-3-thienyl)-cyclopent-1-en-1-yl]-2-thienyl}decyl)ethanthioat 46

**45** wird mit Kaliumthioacetat analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[69]</sup> umgesetzt. In einem mit Magnetrührer versehenen 10 cm<sup>3</sup> Kolben werden 0.583 g des einfach bromsubstituierten Nebenproduktes **45** (744 µmol) in 2.5 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und der Kolben durch einen Dreiwegehahn mit geradem Anschluss verschlossen. Durch den gewinkelten Hahnanschluss kann Argon über einen Blasenähler in den Kolben geleitet werden. Die Lösung wird in drei Einfrier-Evakuier-Durchgängen von gelöstem Sauerstoff befreit und der Kolben anschließend mit Argon befüllt. 7.31 mg NaI (48.8 µmol) und 116 mg Kaliumthioacetat (1.02 mmol) werden fein pulverisiert in einem ebenso ausgestatteten Kolben gleicher Größe vorgelegt, der Sauerstoff durch dreimaliges Evakuieren und Spülen mit Argon verdrängt und die Salze in sauerstofffreiem Aceton gelöst. Anschließend wird die Bromidlösung mit einer Spritze zur Salzlösung gegeben. Substanzreste aus dem ersten Kolben werden mit entgastem Aceton in den Reaktionskolben gespült. Der Ansatz enthält danach insgesamt ca. 6 cm<sup>3</sup> Aceton.

Nachdem das Bromid vollständig verbraucht ist, wird der Ansatz filtriert, der Rückstand mit etwas Aceton gewaschen und das Lösungsmittel vom Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird über 60 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem n-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (9:1) chromatographiert. Einem Vorlauf von 20 cm<sup>3</sup> folgten 56 cm<sup>3</sup> produkthaltige Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben 0.565 g Produkt **46** (725 µmol, 97.5 %), einer rötlich gefärbten zähen Flüssigkeit, zurück.

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 0.87 (t: *J* = 6.9 Hz, 3.40 H, Me-Myristyl), 1.09 – 1.30 (m, → Σ H, C4H<sub>2</sub> – C9H<sub>2</sub> Decyl, C2H<sub>2</sub> – C13H<sub>2</sub> Myristyl), 1.33 (m, Σ = 42.01 H, γ-CH<sub>2</sub> SCO), 1.55 (m, 3.23 H, β-CH<sub>2</sub> SCO), 2.11 (m, 4.04 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.31 (s, 3.47 H, MeCOS), 2.41 (s, 6.43 H, Me-Thiophen), 2.85 (t: *J* = 7.4 Hz, 2.3 H, CH<sub>2</sub>SCO), 6.68 (s, 2.00 H, H-Thiophen).

#### 7.3.42. Dimethyldioxiran-Lösung

wird nach Literaturangaben<sup>[132]</sup> hergestellt. Im Verlauf der Reaktion wird der Ansatz mit Eiswasser gekühlt und der Druck nach beendeter CO<sub>2</sub>-Entwicklung stufenweise bis auf 123 hPa gesenkt. Dabei destilliert das Dimethyldioxiran-Aceton-Gemisch bei Raumtemperatur aus dem Reaktionskolben. Es wird mit einem 60 cm langen Liebig-Kühler bei –23 °C kondensiert und in einem 100 ml Kolben aufgefangen, den eine Eis/NaCl-Mischung auf –12 °C kühlt. Das Spülen der Apparatur mit Helium ist entbehrlich.

Der Dioxirangehalt der Acetonlösung wird iodmetrisch bestimmt. 1–2 g Lösung werden dazu in einer leicht schwefelsauren KI-Lösung eingewogen und das gebildete Iod mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

#### 7.3.43. Piperidinium-10-{3-[3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-(5-methyl-2-tetradecyl-3-thienyl)cyclopent-1-en-1-yl]-2-thienyl}decan-1-sulfonat 47

79.8 mg des einfachen Thioats **46** (102 µmol) werden in 3.0 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und mit 3.3 g einer Dimethyldioxiran-Lösung (93.5 µval/g, 309 µval) in Aceton versetzt. Nach einigen Minuten ist das Thioat vollständig verbraucht. Das entstandene Sulfonatanion wandert bei der Dünnschichtchromatographie in einem n-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (9:1) nicht auf Kieselgel.

Dem Ansatz werden 39 mg Piperidin (464  $\mu\text{mol}$ ) zugesetzt, das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (9:1) aufgenommen, das pro Liter 2.0 g Piperidin enthält. Bei der Filtration über 40  $\text{cm}^3$  Kieselgel werden nach einem Vorlauf von ca. 100  $\text{cm}^3$  etwa 100  $\text{cm}^3$  produktthaltige Fraktionen gesammelt und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach dem vollständigen Trocknen im Vakuum verblieben 54.0 mg Produkt **47** (62.1  $\mu\text{mol}$ , 60.6 %).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 0.87 (t:  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3.73 H, Me-Thiophen), 1.09 – 1.29 (m, 38.45 H,  $\text{C}_4\text{H}_2 - \text{C}_9\text{H}_2$  Decyl), 1.37 (m, 2.97 H,  $\gamma\text{-CH}_2 \text{ SO}_3^-$ ), 1.63 (m, 2.95 H,  $\gamma\text{-CH}_2 \text{ N}^+$ ), 1.78 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\beta\text{-CH}_2 \text{ N}^+$ ), 1.81 (m,  $\Sigma = 9.29 \text{ H}$ ,  $\beta\text{-CH}_2 \text{ SO}_3^-$ ), 2.10 (m, 2.24 H,  $\text{CH}_2\text{-Thiophen}$ ), 2.41 (s, 3.31 H, Me-Thiophen), 2.82 (m, 2.16 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 3.13 (m, 4.57 H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 6.68 (s, 2.00 H, H-Thiophen), 8.67 (b, 2.13 H,  $\text{NH}_2^+$ ).

**7.3.44. S-[10-(3-{2-[2-(10-Acetylthiodecyl)-5-methyl-3-thienyl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl}-5-methyl-2-thienyl)decyl]ethanthioat 48**

wird auf gleiche Weise wie **47** hergestellt. 1.60 g des Bis[(bromdecyl)thienyl]cyclopentens **44** (1.99 mmol) werden in Aceton zu 1.53 g **48** (1.92 mmol, 96.8 %) umgesetzt. Das Sulfonat lässt sich aber direkt aus dem Bromid einfacher herstellen.

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 1.09 – 1.30 (m,  $\rightarrow \Sigma \text{H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2 - \text{C}_9\text{H}_2$  Decyl), 1.33 (m,  $\Sigma = 15.4 \text{ H}$ ,  $\gamma\text{-CH}_2 \text{ SCO}$ ), 1.54 (m, 2.74 H,  $\beta\text{-CH}_2 \text{ SCO}$ ), 2.11 (m, 2.02 H,  $\text{CH}_2\text{-Thiophen}$ ), 2.31 (s, 3.24 H,  $\text{MeCOS}$ ), 2.41 (s, 3.15 H, Me-Thiophen), 2.85 (t:  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 2.15 H,  $\text{CH}_2\text{SCO}$ ), 6.68 (s, 1.00 H, H-Thiophen).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ : 15.18 (Me-Thiophen), 28.78, 28.82, 29.07, 29.12 (2C), 29.29, 29.33, 29.43, 29.48 (Decyl), 30.62 ( $\text{MeCOS}$ ), 31.10 (Decyl), 116.14 (C3, C5 PFCP), 123.45 (C Thiophen), 124.44 (CH Thiophen), 136.05 (C1, C2 PFCP), 137.62 (C Thiophen), 145.95 (C Thiophen), 196.06 (COS).

**7.3.45. Bis-(triethylammonium)-10-(3-{3,3,4,4,5,5-hexafluor-2-[5-methyl-2-(10-sulfonatodecyl)-3-thienyl]cyclopent-1-en-1-yl}-5-methyl-2-thienyl)decan-1-sulfonat 49**

147 mg Bis[(bromdecyl)thienyl]cyclopenten **44** (182  $\mu\text{mol}$ ) werden mit einer Lösung von 330 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2.62 mmol) in 1.45  $\text{cm}^3$  Wasser und 281 mg CTAB (771  $\mu\text{mol}$ ) über Nacht in einem verschlossenen 10  $\text{cm}^3$  Kolben auf  $(97 \pm 2)^\circ\text{C}$  erwärmt und intensiv gerührt.

In einer Variante zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Methanol versetzt. Die unlöslichen anorganischen Salze werden abzentrifugiert und nach dem Waschen mit Methanol verworfen. Der Überstand wird mit der Waschlösung vereinigt, eingeeengt und mit einem Überschuss an Wasser versetzt, das 72.6 mg Natriumpolyacrylat ( $M = 5100$ , 771  $\mu\text{val}$ ) enthält. Der ausfallende CTA-Polyacrylsäurekomplex reißt die Sulfonatanionen **49** vollständig mit, wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

Die Anionen von **49** lassen sich auch ohne Fällung eines Polyacrylat-Komplexes vom anorganischen Salz trennen. Der Ansatz wird dafür mit je 3  $\text{cm}^3$  Chloroform und Wasser versetzt und

intensiv durchmischt. Dabei entsteht eine weiße Emulsion, die beim Zentrifugieren vollständig in eine wässrige und eine Chloroform-Phase zerfällt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Chloroform extrahiert und der vereinigte organische Auszug etwas eingeengt.

In beiden Fällen schloss sich eine Chromatographie über 100 cm<sup>3</sup> Kieselgel in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (5:1) an, das 1 g/l Triethylamin enthält. Das Lösungsmittel wird von den vereinigten Produktfraktionen bei reduziertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und über eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher in Methanol filtriert. Das Filtrat wird bis zur basischen Reaktion mit Triethylamin versetzt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel und überschüssigem Amin befreit. Die erhaltene Substanz wird mit Diethylether versetzt und wenig Methanol zugegeben, bis sich der größte Teil auflöst. Der unlösliche Rest (NHEt<sub>3</sub>Br) wird abzentrifugiert und verworfen. Bei Bedarf wird die Trennung wiederholt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum soweit wie möglich entfernt und der zähflüssige Rückstand mit absolutem Diethylether gerührt. Bis zur vollständigen Kristallisation muss der Ether mehrfach gewechselt werden. Nach dem Trocknen blieben 121 mg des NHEt<sub>3</sub>-Salzes von **49** (120 µmol, 65.7 %) zurück. Die hygroskopische Substanz wird unter Ether aufbewahrt.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.08 – 1.30 (11.96 H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> – C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 1.36 (t:  $J = 8.5$  Hz, → Σ H, Me [NHEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 1.36 (m, Σ = 11.47 H, γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.81 (m, 2.00 H, β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 2.13 (m, 1.86 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.40 (s, 2.88 H, Me-Thiophen), 2.86 (m, 1.96 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 3.13 (m, 6.31 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 6.65 (s, 0.87 H, H-Thiophen), 10.67 (b, 1.01 H, HN<sup>+</sup>).

#### **Chinuclidiniumsalz von 49:**

Wird nach dem Ionenaustausch anstelle des Triethylamins Chinuclidin zugesetzt, kristallisiert das bei Raumtemperatur in Diethylether und möglichst wenig Methanol gelöste Chinuclidinium-Salz beim langsamen Abkühlen auf −40 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 1.10 – 1.27 (m, 12.91 H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> – C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>), 1.36 (m, 2.46 H, γ-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.81 (m, 2.21 H, β-CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 1.92 (m, 7.17 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 2.19 (b, → Σ H, γ-CH N<sup>+</sup>), 2.23 (m, Σ = 3.30 H, CH<sub>2</sub>-Thiophen), 2.39 (s, 3.39 H, Me-Thiophen), 2.82 (b, → Σ H, H<sub>2</sub>O), 2.93 (b, Σ = 7.48 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup>), 3.33 (b, 6.80 H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 6.59 (s, 1.00 H, H-Thiophen), 10.60 (b, 1.13 H, HN<sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm: 15.19 (Me-Thiophen), 19.33 (γ-CH N<sup>+</sup>), 23.05 (β-CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>), 24.76, 28.65, 28.87, 29.26, 29.29 (2C), 29.38 (2C), 31.05 (Decyl), 46.68 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 51.69 (Decyl), 123.38 (C Thiophen), 124.66 (CH Thiophen), 137.59 (C Thiophen), 145.99 (C Thiophen).

## Literaturverzeichnis

- [1] B. Lindman, H. Wennerström, „Micelles, Amphiphile Aggregates in Aqueous Solution“ in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 87 (Hrsg.: F. L. Boschke), Springer, **1980**, S. 3–13, 41–47.
- [2] C. K. Ober, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 17–31.
- [3] C. A. Herb, R. K. Prud’homme (Hrsg.), *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, American Chemical Society, Washington DC, **1994**.
- [4] H. Hoffmann, „Viscoelastic Surfactant Solutions“ in *Structure and Flow in Surfactant Solutions*<sup>[3]</sup>, **1994**, Kapitel 1, S. 2–31.
- [5] T. Wolff, „Control of Flow Properties in Surfactant Solutions via Photoreactions of Solubilizates“ in *Structure and Flow in Surfactant Solutions*<sup>[3]</sup>, **1994**, Kapitel 12, S. 181–191.
- [6] E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7088–7090.
- [7] S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chemistry Letters* **1987**, 911–914.
- [8] T. Kosa, L. Sukhomlinova, L. Su, B. Taheri, T. J. White, T. J. Bunning, *Nature* **2012**, 485, 347–349.
- [9] W.-K. Fong, N. Malic, R. A. Evans, A. Hawley, B. J. Boyd, T. L. Hanley, *Biointerphases* **2012**, 7, 3.
- [10] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. Karanjit, S. Kurihara, *Chemistry Letters* **1988**, 1679–1682.
- [11] T. Wolff, B. Klaußner, G. von Büнау, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1990**, 83, 176–180.
- [12] B. Klaußner, „Optische und rheologische Untersuchungen zu photochemisch ausgelösten Phasenübergängen in lyotrop flüssigkristallinen Tensidsystemen“, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1992**.
- [13] T. Wolff, B. Klaußner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, 59, 31–94.
- [14] A. Lindner, *Grundkurs Theoretische Physik*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1997**, S. 219–228.

- [15] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3, 10. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**, S. 528–556.
- [16] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, 19. Aufl., De Gruyter, **2010**, S. 391.
- [17] W. Dawydoff, K.-J. Linow, B. Philipp, *Acta Polym.* **1987**, *38*, 461–466.
- [18] W. Dawydoff, K.-J. Linow, B. Philipp, *Acta Polym.* **1987**, *38*, 307–312.
- [19] W. J. MacKnight, E. A. Ponomareko, D. A. Tirrell, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 781–788.
- [20] M. Antonietti, J. Conrad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1927–1929.
- [21] M. Antonietti, C. Burger, J. Effing, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 751–753.
- [22] M. Antonietti, S. Henke, A. Thünemann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 41–45.
- [23] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, A. Skoulios, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8059–8065.
- [24] R. Krishnaswamy, V. A. Raghunathan, A. K. Sood, *Pramana — journal of physics* **2003**, *61*, 447–454.
- [25] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6007–6011.
- [26] S. Ujiie, S. Takagi, M. Sato, *High Perform. Polym.* **1998**, *10*, 139–146.
- [27] A. F. Thünemann, *Langmuir* **2000**, *16*, 824–828.
- [28] M. Antonietti, A. Kaul, A. Thünemann, *Langmuir* **1995**, *11*, 2633–2638.
- [29] M. Antonietti, A. Wenzel, A. Thünemann, *Langmuir* **1996**, *12*, 2111–2114.
- [30] E. Sokolov, F. Yeh, A. Khokhlov, V. Y. Grinberg, B. Chu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7091–7098.
- [31] B. Klaußner, J. Frömmel, T. Wolff, *Des. Monomers Polym.* **1999**, *2*, 53–59.
- [32] C. G. Joaquim Li, L. Piculell, *Langmuir* **2016**, *32*, 5102–5110.
- [33] M. Antonietti, M. Maskos, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4199–4205.
- [34] M. Antonietti, R. Kublickas, O. Nuyken, B. Voit, *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, *18*, 287–294.
- [35] S. Zhou, F. Yeh, C. Burger, H. Hu, T. Liu, B. Chu, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 235–241.
- [36] T. Tsutsui, „Ionene Polymers: Preparation, Properties and Applications“ in *Developments in Ionic Polymers — 2* (Hrsg.: A. D. Wilson, H. J. Prosser), Springer Nederland, Dordrecht, **1986**, S. 163–189.

- [37] W. L. Hinze, B. Moreno, F. H. Quina, Y. Suzuki, H. Wang, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3449–3457.
- [38] Q. Yu, J. Frömmel, T. Wolff, K. Procházka, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1039–1043.
- [39] Q. Yu, J. Frömmel, T. Wolff, M. Stepanek, K. Procházka, *Langmuir* **2005**, *21*, 6797–6804.
- [40] C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1747–1755.
- [41] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, A. Skoulios, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7191–7195.
- [42] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2000**, *352*, 351–359.
- [43] M. J. Leonard, H. H. Strey, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9549–9558.
- [44] H. Dürr, H. Buoas-Laurent (Hrsg.), *Photochromism, Molecules and Systems*, Nr. 40 in *Studies in Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1990**.
- [45] J. Saltiel, Y.-P. Sun, „cis-trans Isomerisation of C=C Double Bonds“ in *Photochromism, Molecules and Systems*<sup>[44]</sup>, **1990**, Kapitel 3, S. 68 f., 73.
- [46] H. Rau, „Azo Compounds“ in *Photochromism, Molecules and Systems*<sup>[44]</sup>, **1990**, Kapitel 4, S. 166 f.
- [47] C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532.
- [48] G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 4128.
- [49] S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1153–1163.
- [50] W. H. Laarhoven, „(4n+2) $\pi$ -systems: molecules derived from Z-Hexa-1,3,5-tri-ene/Cyclohexa-1,3-diene“ in *Photochromism, Molecules and Systems*<sup>[44]</sup>, **1990**, Kapitel 7, S. 282 f., 285 ff.
- [51] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *Chem. Commun.* **1992**, 206–207.
- [52] D. Nees, M. Blenkle, A. Koschade, T. Wolff, P. Baglioni, L. Dei, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1996**, *101*, 75–85.
- [53] K. Morimitsu, S. Kobatake, M. Irie, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1155–1158.
- [54] M. W. Plath, H.-D. Scharf, G. Raabe, C. Krüger, *Synthesis* **1990**, 951–955.
- [55] H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 407–423.
- [56] V. Bažant, Y. Čapka, M. Černý, V. Chvalovský, K. Kochloeff, M. Kraus, J. Málek, *Tetrahedron Letters* **1968**, *9*, 3303–3306.
- [57] J. Frömmel, D. Jehnichen, T. Hofmann, T. Wolff, *Langmuir* **2015**, *31*, 6853–6862.
- [58] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.

- [59] Y. Goldberg, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3072–3075.
- [60] J. Fröhlich, C. Hametner, W. Kalt, *Monatshefte für Chemie* **1996**, *127*, 325–330.
- [61] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 6403–6406.
- [62] E. C. Taylor, J. E. Dowling, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1599–1603.
- [63] T. Bach, L. Krüger, *Synlett* **1998**, 1185–1186.
- [64] L. D. Vecchia, I. Vlattas, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2649–50.
- [65] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Organic Letters* **2000**, *2*, 1729–1731.
- [66] A. Soheili, J. Albaneze-Walker, J. A. Murry, P. G. Dormer, D. L. Hughes, *Organic Letters* **2003**, *5*, 4191–4194.
- [67] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Organic Letters* **2001**, *3*, 4295–4298.
- [68] K. Kacprzak, *Synlett* **2005**, 943–946.
- [69] J. G. Fernández-Bolaños, J. Morales, S. García, M. J. Diáñez, M. D. Estrada, A. López-Castro, S. Pérez, *Carbohydrate Research* **1993**, *248*, 1–14.
- [70] K. S. Webb, *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 3457–3460.
- [71] C. H. Reinsch, *Numer. Math.* **1967**, *10*, 177–183.
- [72] S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, *Chemistry Letters* **1980**, 283–286.
- [73] S. Shikai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111–115.
- [74] M. Buße, „Schalten der elektrischen Leitfähigkeit in Mikroemulsionen durch Photoisomerisierung von Solubilisaten“, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2011**.
- [75] A. F. Thünemann, S. General, *Langmuir* **2000**, *16*, 9634–9638.
- [76] N. Canilho, E. Kasëmi, A. D. Schlüter, R. Mezzenga, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2822–2830.
- [77] Z. Cheng, B. Ren, C. Li, X. Liu, Z. Tong, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1012–1021.
- [78] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- [79] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- [80] A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733–742.
- [81] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697–705.
- [82] K. A. Dill, P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 676–680.

- [83] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51–61.
- [84] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, D. Aspnes, J. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 395–431.
- [85] H. Remy, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 1, 12. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, **1965**, S. 520.
- [86] M. Takeshita, C. N. Choi, M. Irie, *Chem. Commun.* **1997**, 2265–2266.
- [87] M. Takeshita, M. Yamada, N. Kato, M. Irie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 619–622.
- [88] A. T. Bens, D. Frewert, K. Kodatis, C. Krysch, H.-D. Martin, H. P. Trommsdorff, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2333–2338.
- [89] K. Kuldová, K. Tsyganenko, A. Corval, H. Trommsdorff, A. Bens, C. Krysch, *Synthetic Metals* **2000**, *115*, 163–166.
- [90] T. Kudernac, S. J. van der Molen, B. J. van Wees, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2006**, 3597–3599.
- [91] O. Tosić, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 371–376.
- [92] J. Ma, X. Cui, F. Wang, X. Wu, J. Zhao, X. Li, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10855–10866.
- [93] N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu, M. Irie, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4689–4692.
- [94] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldová, H. P. Trommsdorff, C. Krysch, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1741–1749.
- [95] P. R. Hania, R. Telesca, L. N. Lucas, A. Pugzlys, J. van Esch, B. L. Feringa, J. G. Snijders, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8498–8507.
- [96] J. Owrutsky, H. Nelson, A. Baronavski, O.-K. Kim, G. Tsivgoulis, S. Gilat, J.-M. Lehn, *Chemical Physics Letters* **1998**, *293*, 555–563.
- [97] H.-J. Galla, E. Sackmann, *Biochimica et Biophysica Acta* **1974**, *339*, 103–115.
- [98] A. Meister, „Aggregationsverhalten klassischer und bipolarer Amphiphile an der Luft-Wasser-Grenzfläche und in wässriger Volumenphase“, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- [99] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213–227.
- [100] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun.* **1999**, 747–750.
- [101] M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Commun.* **2006**, 2656–2658.
- [102] T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8372–8377.
- [103] T. Hirose, K. Matsuda, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7499–7508.

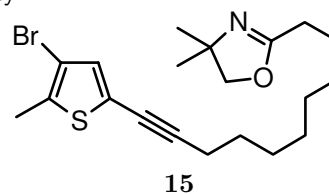
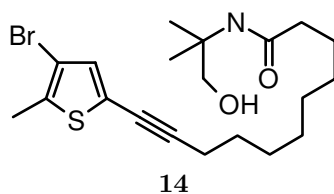
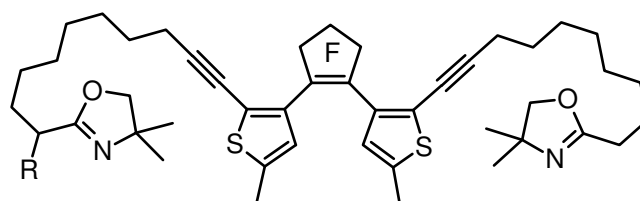
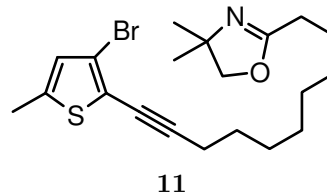
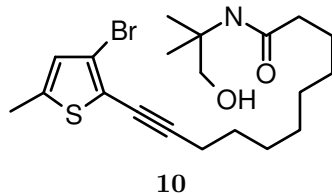
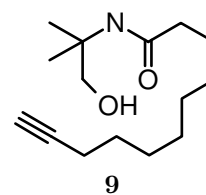
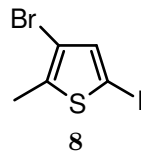
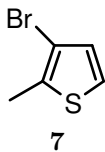
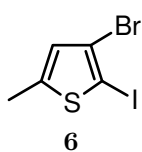
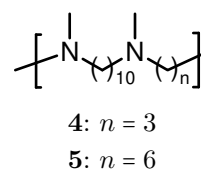
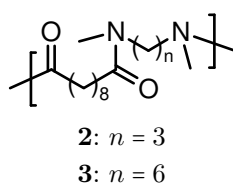
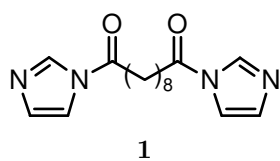


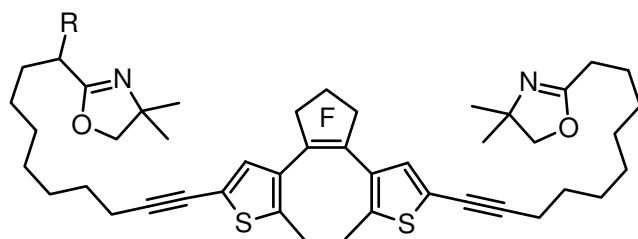
- [104] F. Sun, F. Zhang, F. Zhao, X. Zhou, S. Pu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 206–212.
- [105] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473.
- [106] J. Yi, Z. Chen, J. Xiang, F. Zhang, *Langmuir* **2011**, *27*, 8061–8066.
- [107] R. Sasai, H. Itoh, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2012–2016.
- [108] J. N. Israelachvili in *Physics of Amphiphiles, Micelles, Vesicles and Microemulsions* (Hrsg.: V. Degiorio, M. Corti), North Holland, Amsterdam, **1985**, S. 24.
- [109] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Nagura, *Macromolecules* **1974**, *7*, 713–716.
- [110] K. Aoi, M. Okada, *Progr. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 151–208.
- [111] N. Kröger, R. Deutzmann, M. Sumper, *Science* **1999**, *286*, 1129–1132.
- [112] N. Kröger, S. Lorenz, E. Brunner, M. Sumper, *Science* **2002**, *298*, 584–586.
- [113] S. Arawaka, K. Chigasaki, K. Kawasumi, J. Seto, K. Yokohama, Ger. Offen. DE-32 48 962 T1, **1983**.
- [114] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 21, 8. Aufl., **1973**, S. 10–11.
- [115] Spindler & Hoyer GmbH & Co., Göttingen, *Das Spindler & Hoyer Optoelektronik Programm, Bedienungsanleitung*, **1992**.
- [116] A. K. Dioumaev, *Biophysical Chemistry* **1997**, *67*, 1–25.
- [117] G. H. Golub, C. Reinsch, „Singular Value Decomposition and Least Squares Solutions“ in *Handbook for Automatic Computation: Volume II: Linear Algebra* (Hrsg.: F. L. Bauer, A. S. Householder, F. W. J. Olver, H. Rutishauser, K. Samelson, E. Stiefel), Springer, Berlin, Heidelberg, **1971**, S. 134–151.
- [118] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [119] R. M. Reed, H. V. Tartar, *The Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 570–571.
- [120] F. Devinsky, I. Lacko, L. Krasnec, *Synthesis* **1980**, 303–305.
- [121] B. Lantz, A.-B. Hörnfeldt, *Chem. Scr.* **1972**, *2*, 9–15.
- [122] M. Blenkle, „Photochrome Dithienyl-hexafluor-cyclopentene und Dithienyl-ethene“, **1996**, Laborbericht zu Synthesen und Photoreaktionen (unveröffentlicht).
- [123] W. Ried, H. Bender, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 34–38.
- [124] L. Birkofer, D. Wundram, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1132–1140.
- [125] D. Villemin, P. Cadiot, M. Kétegan, *Synthesis* **1984**, 230–231.
- [126] H. A. Staab, M. Lüking, F. H. Dürr, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1275–1283.

- [127] J. O. Karlsson, A. Svensson, S. Gronowitz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2018–2020.
- [128] T. Bach, L. Krüger, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 1729–1732.
- [129] R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906–6921.
- [130] S. Gronowitz, T. Frejd, *Acta Chem Scand B* **1976**, *30*, 485–490.
- [131] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis* **1997**, 413–414.
- [132] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847–2853.

## A. Anhang

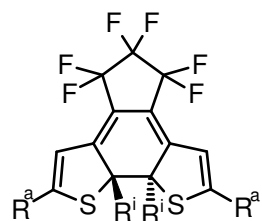
### A.1. hergestellte Verbindungen



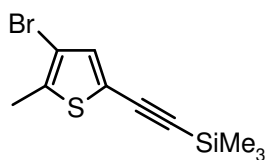


16: R = H

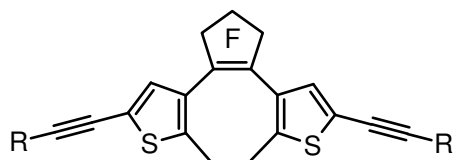
17: R = n-Butyl



18: R<sup>a</sup>, R<sup>i</sup> variieren  
+ Spiegelbild

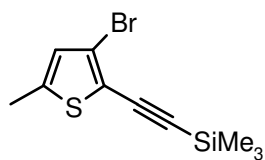


19

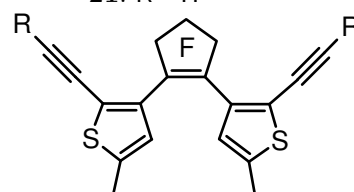


20: R = SiMe<sub>3</sub>

21: R = H

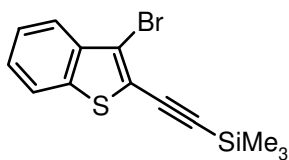


22

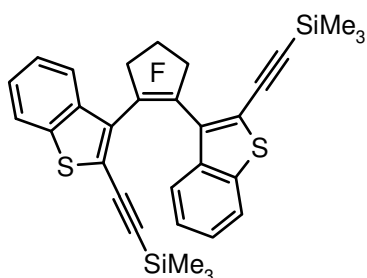


23: R = SiMe<sub>3</sub>

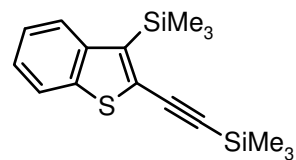
24: R = H



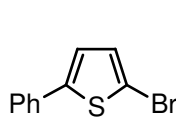
25



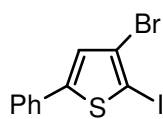
26



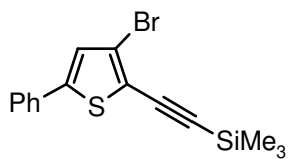
27



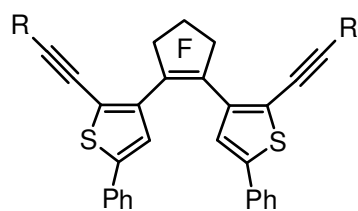
28



29

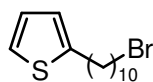


30

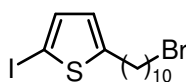


31: R = SiMe<sub>3</sub>

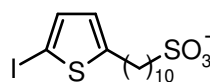
32: R = H



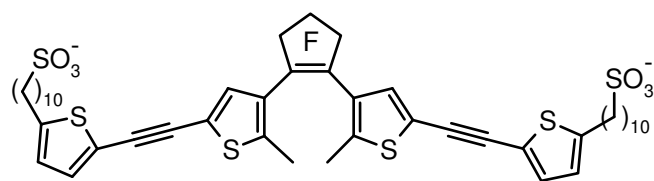
33



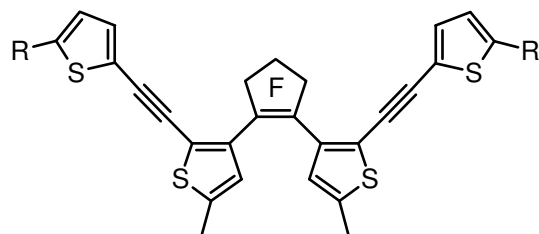
34



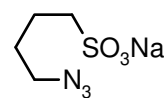
35



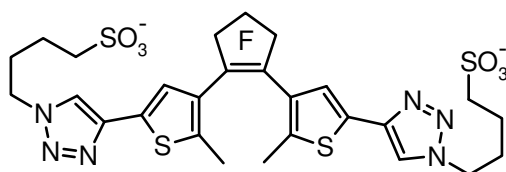
36



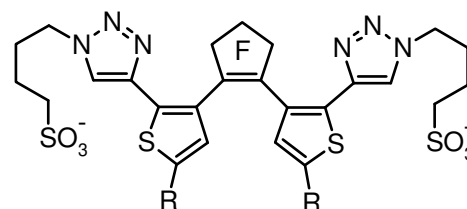
37: R =  $\sim(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-$   
38: R = Me



39

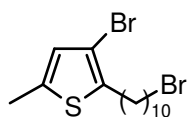


40

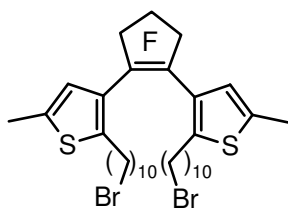


41: R = Me

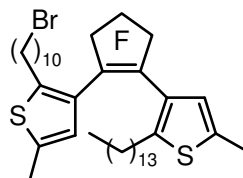
42: R = Ph



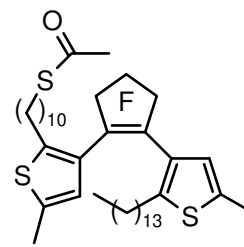
43



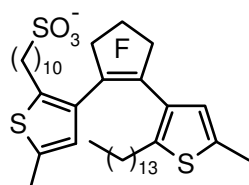
44



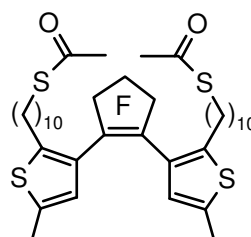
45



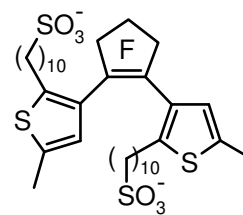
46



47



48



49

## A.2. Abkürzungen

2D	zweidimensional
Abb.	Abbildung
$A^T$	zu $A$ transponierte Matrix (Spalten und Zeilen vertauscht)
n-BuBr	1-Brombutan
n-BuLi	n-Butyllithium
tBu	1,1-Dimethylethylgruppe
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
COSY	homonukleare Korrelationsspektroskopie, 2D-NMR: $J_{H-H}$ Kreuzpeaks
d (Peakliste)	Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differentialthermoanalyse
Et	Ethylrest
[ $G$ ]	Einheit von $G$
hex.	hexagonal
HI (Index)	Übergang von der hexagonalen zur isotropen Phase
HMBC	heteronukleare Mehrbindungskorrelation, 2D-NMR: ${}^{\geq 2}J_{C-H}$ Kreuzpeaks
HSQC	heteronukleare Einzelquantenkoherenz, 2D-NMR: ${}^1J_{C-H}$ Kreuzpeaks
IH (Index)	Übergang von der isotropen zur hexagonalen Phase
IMAXS	RÖNTGEN-Streuung bei mittleren Winkeln
IN (Index)	Übergang von der isotropen zur nematischen Phase
Int.	Intensität
IP	Ionenpaar
iso (Index)	isotrop
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m (Peakliste)	Multiplett
Me	Methylgruppe
Msg.	Messung
NBS	N-Bromsuccinimid
NI (Index)	Übergang von der nematischen zur isotropen Phase
NMR	magnetische Kernspinresonanz
NOE	nuclear Overhauser effect, magnetische Dipolkopplung von Kernspins
PD (Index)	Photodiode
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
Ph	Phenylrest
ppm	pro $10^6$
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
rel.	relative
rel. Einh.	relative Einheiten

s (Peakliste)	Singulett
S.	Seite
SAXS	RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung
Schmp.	Schmelzpunkt
→ $\Sigma$	Integral eines NMR-Signals wird mit jenem einer folgenden Resonanz summiert.
S & H	Spindler & Hoyer GmbH & Co., Göttingen
t (Peakliste)	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar
wp (Index)	Wendepunkt

### A.3. Eigene Veröffentlichungen

J. Frömmel, T. Wolff,

„Influence of Ionene Polyelectrolytes on Rheology and Photorheology of Aqueous Micellar Cetyltrimethylammonium Bromide Containing 9-Anthracene Carboxylic Acid“, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 201, 86 – 92.

B. Klaußner, J. Frömmel, T. Wolff,

„Photochromic polyelectrolyte-surfactant complexes via acid-base reactions“, *Des. Monomers Polym.* **1999**, 2, 53 – 59.

Q. Yu, J. Frömmel, T. Wolff, K. Procházka,

„Ionene-surfactant complexes: temperature and humidity sensitive materials“, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 1039 – 1043.

Q. Yu, J. Frömmel, T. Wolff, M. Stepanek, K. Procházka,

„Lyotropic and thermotropic phase transitions in films of ionene-alkyl sulfate complexes“, *Langmuir* **2005**, 21, 6797 – 6804.

J. Frömmel, D. Jehnichen, T. Hofmann, T. Wolff,

„Mesogenic Structures, Lyotropic and Thermotropic Phase Transitions in Demethyl-Ionene Alkyl Sulfonate Complexes“, *Langmuir* **2015**, 31, 6853 – 6862.





Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Thomas Wolff an der Professur für Grenzflächen und Kolloidchemie der TU Dresden angefertigt.

### **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 17.04.2019